

# Katalytische CO<sub>2</sub>-Aufwertung mit ternären intermetallischen Phasen

Über die Herstellung und Verwendung von Heusler-Systemen als neuartige Materialien  
in der heterogenen Katalyse

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern zur  
Verleihung des akademischen Grades „Doktor der Naturwissenschaften“  
genehmigte Dissertation

DE - 386



vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Johannes Schaumlöffel**

geboren in Kleve

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst (†28.01.2019)

Übernahme durch: Prof. Dr. rer. nat. W. Thiel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 18.11.2021



„Ich denke, dass sich gewöhnliche Leute dazu entscheiden können,  
außergewöhnlich zu sein“.

Elon Musk, 2018.

Dekanin:

Prof. Dr. rer. nat. E. Richling

Promotionskommission

Vorsitzender:

Prof. Dr. Dr. rer. nat. G. Niedner-Schatteburg

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. rer. nat. W. R. Thiel

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. rer. nat. W. Mackenroth









## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die hier vorliegende Arbeit eigenständig angefertigt und dafür keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Weiterhin erkläre ich hiermit, dass die Dissertation weder in gleicher noch in ähnlicher Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat. Außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden habe ich keine weiteren akademischen Grade erworben oder versucht zu erwerben.

Kaiserslautern, den

---

Johannes Schaumlöffel



## Danksagung

Allen voran möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Ernst für die Möglichkeit in seinem Arbeitskreis meine Doktorarbeit zu beginnen danken: Leider konnte er meine Arbeit aufgrund seines vorzeitigen Todes nicht zu Ende begleiten. Ganz besonders möchte ich Herrn Prof. Dr. rer. nat. W. Thiel für die Übernahme der Betreuung bis Anfang 2021 danken. Genauso möchte ich Herrn Prof. Dr. rer. nat. W. Kleist für die im Anschluss weitere Betreuung bis zum Ende meiner Arbeit danken. In gleichem Maße geht mein Dank an Herrn Prof. Dr. rer. nat. W. Mackenroth, welcher mich als Mentor in so vielen Bezügen der Arbeit und darüber hinaus nach Herrn Ernsts Tod begleitet hat. Weiterhin geht mein Dank an Herrn Prof. Dr.-Ing. S. Antonyuk und Herrn Prof. Dr. rer. nat. G. Niedner-Schatteburg für ihre Unterstützungen in Teilbereichen meiner Arbeit.

Ebenfalls geht mein tiefster Dank an die Mitarbeiter und Kollegen aus dem „AK Ernst“ und dem späteren „AK Kleist“. Wobei ich mich im Besonderen bei Ina Berwanger, Dr. Christian Wilhelm, Andrea Lösch, Dr. Annelies De Cuyper, Ranya Saynisch, Alina Ouissa, Milda Teubnerova, Tim Herrendorf, Johannes Bitzer, Dr. Christian Roth, Axel Schüssler, Dr. Oliver Malter und Dr. Daniel Kahsnitz für alle Gespräche, Ratschläge und Unterstützung bedanken möchte. Zusätzlich möchte ich mich noch bei einigen weiteren Kollegen aus anderen Arbeitskreisen, namentlich Björn Kwasigroch, Dr. Matthias Klein, Michael Lembach und Paul Breuninger bedanken.

Ein weiterer großer Dank geht an meine Masteranden René Bachmann und Kevin Weffling sowie meine Forschungspraktikantinnen und Forschungspraktikanten Hamza Hajjami, Anja Helbig, Pacifique Muhoza, Mustafa Bozoglu, Jannik Westram und Pascal Pape sowie meinen Bacheloranden Lars Schmitt, die mich mit ihrer Arbeit im Labor tatkräftig unterstützt haben.

Ganz besonders geht mein Dank an meine Partnerin Sabrina, ohne die diese Arbeit und mein ganzes Studium nicht möglich gewesen wäre. Vor allem möchte ich mich für ihre grenzenlose Unterstützung, Liebe und bedingungslose Rückendeckung bedanken. Ebenfalls möchte ich mich bei meinen Eltern für ihre Unterstützung und ihren jahrelangen Beistand bedanken. Schlussendlich möchte ich mich bei allen noch nicht namentlich genannten Freundinnen und Freunden sowie Bekannten für die Begleitung auf meinem Weg bedanken.



## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Motivation.....	1
2.	Theorie und Literaturübersicht.....	3
2.1.	Intermetallische Verbindungen.....	3
2.2.	Heusler-Legierungen.....	7
2.2.1.	Kristallsystem der Heusler-Legierungen .....	9
2.2.2.	Kristallsystem und verwandte Strukturen .....	10
2.2.3.	Eigenschaften und Anwendungen der Heusler-Legierungen .....	13
2.3.	Heusler-Legierungen in der Katalyse .....	16
2.4.	Kohlenstoffdioxid-Hydrierung.....	18
2.4.1.	Reverse Wassergas-Shift-Reaktion.....	18
2.4.2.	Fischer-Tropsch-Synthese .....	21
2.4.3.	Fischer-Tropsch-Reaktionsmechanismus .....	22
2.4.4.	Modell von Anderson-Schulz-Flory (ASF-Modell).....	24
2.5.	Aktive Metalle und Promotoren .....	26
2.6.	Methanisierung .....	30
2.7.	CO <sub>2</sub> -Fischer-Tropsch-Synthese .....	33
3	Zielsetzung und Aufgabenstellung .....	38
4	Experimenteller Teil.....	38
4.1	Herstellung der Heusler-Legierungen.....	39
4.1.1	Herstellungsweise über Co-Imprägnierung.....	39
4.1.2	Heusler mittels thermischem Metallsinterprozess .....	41
4.1.3	Reduktionsapparatur .....	42
4.2	Herstellung der Katalysatoren.....	43
4.2.1	Nanopartikel-Erzeugung mittels pulsed laser ablation.....	43
4.2.2	Erzeugung geträgerter Katalysatoren mittels Kugelmühle.....	45
4.3	CO <sub>2</sub> -Fischer-Tropsch-Synthese .....	45
4.4	Aufbau .....	46
4.4.1	Versuchsdurchführung.....	47
4.4.2	Analytik.....	48
4.4.3	Auswertung der Analytik.....	49
4.5	Charakterisierungsmethoden.....	51

4.5.1	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD).....	51
4.5.2	Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX).....	53
4.5.3	Stickstoffphysisorption (BET) .....	53
4.5.4	Thermogravimetrische-Differenzthermoanalyse (TGA-DTA) .....	54
4.5.5	Temperaturprogrammierte Reduktion und Oxidation (TPR/O) .....	54
4.5.6	Transmissionselektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (TEM-EDX).....	55
4.5.7	Partikelgrößenverteilungs-Analyse (PGV) .....	56
4.5.8	ICP-OES .....	56
5	Ergebnisse und Diskussion .....	57
5.1	Herstellung und katalytische Untersuchung von $\text{Cu}_2\text{NiSn}$ mittels Co-Imprägniermethode .....	58
5.2	Katalytische Blindmessung .....	66
5.3	Katalytische Nanopartikel mittels PLAL .....	67
5.3.1	Heusler-Nanopartikel mittels PLAL.....	68
5.3.2	PLAL Nanopartikel-Katalysatoren in der $\text{CO}_2$ -Hydrierung .....	71
5.4	Metallisch hergestellte Heusler der Gruppe $\text{Cu}_2\text{YZ}$ und $\text{X}_2\text{CuZ}$ .....	73
5.4.1	Screening der $\text{Cu}_2\text{YZ}$ - und $\text{X}_2\text{YZ}$ -Heusler und Herstellung der Katalysatoren .....	74
5.4.2	Katalytische Untersuchungen der $\text{Cu}_2\text{YZ}$ - und $\text{X}_2\text{CuZ}$ -Heusler.....	88
5.5	Metallisch hergestellte Heusler der Gruppe $\text{Ni}_2\text{YZ}$ .....	96
5.5.1	Screening der $\text{Ni}_2\text{YZ}$ -Heusler und Herstellung der Katalysatoren.....	96
5.5.2	Katalytische Untersuchungen der $\text{Ni}_2\text{YZ}$ -Heusler.....	106
5.6	Metallisch hergestellte Heusler der Gruppe $\text{Fe}_2\text{YZ}$ .....	116
5.6.1	Screening der $\text{Fe}_2\text{YZ}$ Heusler und Herstellung der Katalysatoren .....	117
5.6.2	Katalytische Untersuchungen der $\text{Fe}_2\text{YZ}$ -Heusler .....	132
5.7	Metallisch hergestellte Heusler der Gruppe $\text{Co}_2\text{YZ}$ .....	144
5.7.1	Screening der $\text{Co}_2\text{YZ}$ - und $\text{X}_2\text{CoZ}$ -Heusler und Herstellung der Katalysatoren....	145
5.7.2	Katalytische Untersuchung der $\text{Co}_2\text{YZ}$ -Heusler .....	153
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	160
7	Verzeichnisse .....	164
7.1	Literaturverzeichnis .....	164
7.2	Abkürzungsverzeichnis.....	173



7.3	Formelzeichen und Symbole .....	174
7.4	Tabellenverzeichnis .....	175
7.5	Tabellenverzeichnis .....	175
8	Anhang .....	202
8.1	Chemikalienliste .....	202
8.2	Gitterparameter $\alpha$ .....	202
8.3	Anhang zur Blindmessung .....	203
8.4	Anhang zu Heusler-Nanopartikel mittels PLAL .....	204
8.5	Anhang zu hergestellte Heusler der Gruppe $\text{Cu}_2\text{YZ}$ und $\text{X}_2\text{CuZ}$ .....	206
8.5.1	Anhang Katalyse mit den Heuslern der Gruppe $\text{Cu}_2\text{YZ}$ und $\text{X}_2\text{CuZ}$ .....	214
8.6	Anhang Herstellung von Heuslern der Gruppe $\text{Ni}_2\text{YZ}$ .....	226
8.6.1	Anhang Katalyse der Heusler aus der Gruppe $\text{Ni}_2\text{YZ}$ .....	231
8.7	Anhang Herstellung von Heuslern der Gruppe $\text{Fe}_2\text{YZ}$ .....	249
8.7.1	Anhang Katalyse der Heusler aus der Gruppe $\text{Fe}_2\text{YZ}$ .....	258
8.8	Anhang zur Herstellung von Heuslern der Gruppe $\text{Co}_2\text{YZ}$ und $\text{X}_2\text{CoZ}$ .....	280
8.8.1	Anhang Katalyse der Heusler aus der Gruppe $\text{Co}_2\text{YZ}$ und $\text{X}_2\text{CoZ}$ .....	283
8.9	ICP-OES Messungen zu den Katalysatoren .....	291



## 1. Einleitung und Motivation

Die Anfänge der Katalyse gehen bis in das 19. Jahrhundert zurück [1], es dauerte allerdings noch bis zum Ende des Jahrhunderts bis Wilhelm Ostwald eine Definition für die Katalyse aufstellen konnte [2,3]. Im weiteren Verlauf der Geschichte gewann die heterogene Katalyse, bei der anders wie bei der homogenen Katalyse Reagenz und Katalysator in zwei Phasen vorliegen, industriell weiter an Bedeutung. Anfang des 20. Jahrhunderts entdeckte Paul Sabatier die katalytische Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Methan [4,5]. In den 1920-1930er Jahren wurde dann von Franz Fischer und Hans Tropsch entdeckt, dass sich mit Synthesegas bestehend aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff, über einen heterogenen Katalysator langkettige Alkane für die Petrochemie herstellen lassen [6].

Diese Entwicklungen in der Katalyse sind besonders von Interesse, da sich in den letzten Jahren die Anzeichen für einen Klimawandel, hin zu wärmeren Temperaturen, mehren. Als wesentlicher Faktor wurde der Treibhauseffekt herausgestellt, welcher unter anderem durch einen erhöhten globalen Kohlenstoffdioxid-Ausstoß verstärkt wird und im Rahmen des anthropogenen Anteils der Emissionen von Kohlenstoffdioxid aus der Verbrennung fossiler Energieträger in der Diskussion steht. Eine wirtschaftliche Entfernung des Kohlenstoffdioxides aus der Atmosphäre macht zum aktuellen Stand der Technik, mit einem Anteil von 0,04 % in der Atmosphäre [7] und damit einem geringeren atmosphärischen Anteil als Argon, nur sehr begrenzt Sinn. Der Anteil des Kohlenstoffdioxides an der Atmosphäre der Erde, soll nach aktuellem Stand der Forschung selbst im Jahr 2200 nur etwa 0,06 % betragen [7]. Dieser Wert wurde aufgrund von historischen Entwicklungen prognostiziert, da die Industrie im vergangenen Jahrzehnt einen jährlichen Anstieg in dem Kohlenstoffdioxid-Ausstoß von etwa 2,7 % zu verzeichnen hatte [8].

Aus diesen Überlegungen entwickelte sich die Idee, ein Verfahren zum Abtrennen und Speichern von Kohlenstoffdioxid aus industriellen Anlagen aufzubauen, welches CCS (Carbon Capture Storage) genannt wurde. Aufgrund von massiven nötigen Investitionen

in diese Technologie und gewissen ungeklärten Sicherheitsrisiken sind in diesem Bereich bisher nur Versuchsanlagen in Betrieb [8]. Die chemisch weitaus interessantere Methode CCU (Carbon Capture Utilization) wurde in einem ähnlichen Zeitrahmen entwickelt und beschäftigt sich mit der Nutzbarmachung über die katalytischen Ansätze „Power to Gas“ und „Power to X“ mit der Gewinnung von Wertstoffen aus Kohlenstoffdioxid. Die CCU in Verbindung mit der Hydrierung von Kohlenstoffdioxid könnte in der Zukunft ein großes Potential darstellen und einen „Carbon-neutral-cycle“ ermöglichen [8,9].

In jüngerer Zeit wurde ein komplett neues Feld für die Konvertierung von Kohlenstoffdioxid zu Methan postuliert. Im Gegensatz zu der Erde besteht die dünne Atmosphäre des Mars aus 95,3 % Kohlenstoffdioxid, was als eine pure Kohlenstoffdioxidatmosphäre in der Literatur gewertet wurde [10]. Um dort hinzukommen und der Menschheit ein potentielles zweites Zuhause zu schaffen, bedarf es allerdings der Raumfahrt. Die bisherigen Raketen dafür wurden entweder mit Feststoffbrennstoffen, flüssigem Wasserstoff sowie flüssigem Sauerstoff oder in neuerer Zeit mit einer Mischung aus Rocketpropellent-1 (Mischung aus Diesel und Kerosin) und flüssigem Sauerstoff geflogen [11]. Die neue Generation der Raketen für die Marsbesiedlung wird allerdings mit Methan und flüssigem Sauerstoff fliegen [12]. Allen voran werden die Triebwerke von Space X und Blue Origin, welche aktuell in der Industrie bestimmend sind, intensiv erprobt [12,13]. Das Besondere daran ist, dass alle Missionen sowohl von NASA, als auch von den privaten Raumfahrtunternehmen, planen den Treibstoff für den Rückflug über den Sabatier-Prozess auf dem Mars aus Kohlenstoffdioxid zu gewinnen [9,12,14].

Für diesen Prozess unter diesen extraterrestrischen Bedingungen bedarf es neuer und besserer heterogener Katalysatoren, um die Besiedelung des Mars und des Sonnensystems sowie die Nutzung der dort vorhandenen Rohstoffe möglich zu machen.

## 2. Theorie und Literaturübersicht

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Einordnung von intermetallischen Verbindungen als Überklasse der Heusler-Legierungen, Heusler-Legierungen und deren Anwendung sowie der Kohlenstoffdioxid-Hydrierung in dem theoretischen Kontext zu dieser Arbeit. Dazu wird eine Literaturübersicht in den einzelnen Bereichen gegeben und eine Einordnung vorgenommen.

### 3.1. Intermetallische Verbindungen

Intermetallische Verbindungen bestehen aus mindestens zwei Elementen, die links der Zintl-Linie im Periodensystem der Elemente zu finden sind [15]. Intermetallische Verbindungen, auch IMCs genannt, verfügen häufig über eine kristalline oder zumindest über eine teilkristalline Struktur, welche mindestens eine Teilordnung der Elemente aufweist. Von besonderem Interesse ist dabei die Bindungssituation der Elemente in einem Gefüge, welche von metallisch kovalentem Charakter, über ionischen Charakter bis hin zu kristallinem Charakter reicht [16]. Diese Eigenschaften sorgen für Materialeigenschaften, die von Superleitfähigkeit, thermoelektrischem Magnetismus, magnetischem Verhalten bis zu isolatorischen Eigenschaften reichen können [16].

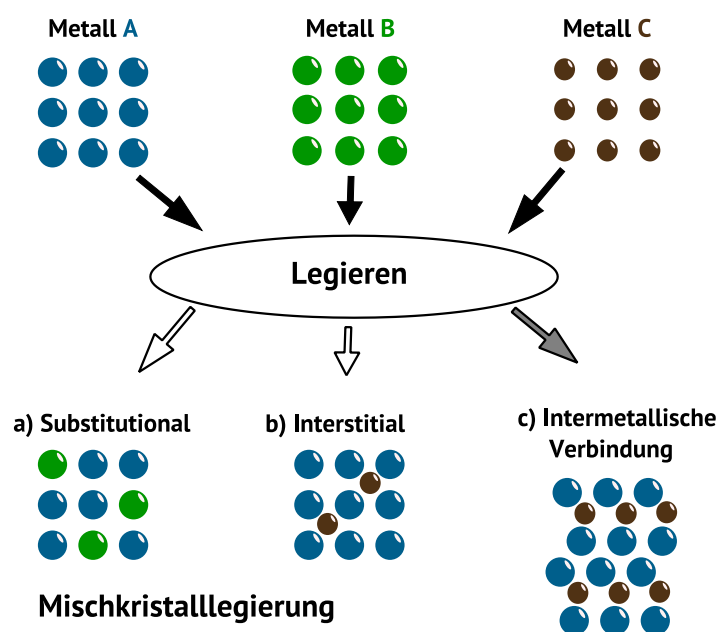
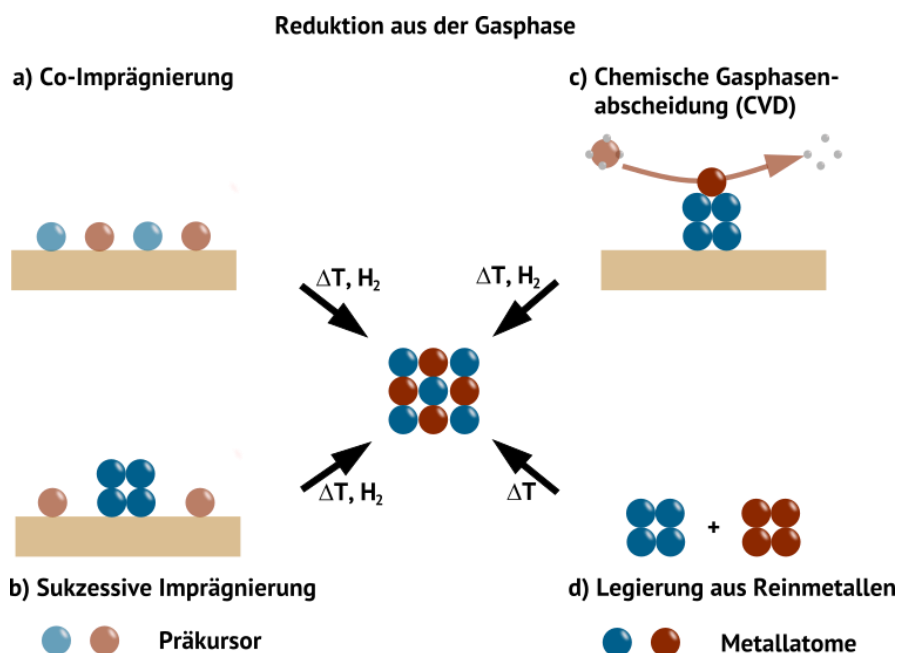


Abbildung 1: Möglichkeiten der Strukturformierung einer bimetallischen Legierung [17].

Das Verständnis der Legierungsmöglichkeiten verdeutlicht Abbildung 1 nach [17]. Hierbei sind drei Metalle gegeben, von denen A und B jeweils unterschiedliche Metalle mit gleichen oder sehr ähnlichen Atomradien darstellen. Das Metall C verfügt über einen signifikant kleineren Atomradius wie A und B. Die substitutionale Mischkristalllegierung (siehe Fall a, Abbildung 1) besteht aus zwei Metallen, welche vom Typ A und B sind. Hierbei ordnen sich die Atome jeweils auf den festen Positionen der Legierung an. Im Fall der interstitialen Legierung (siehe Fall b, Abbildung 1) wurde beobachtet, dass sich das signifikant kleinere Metall C in den Zwischenräumen, auch Interstitialräumen genannt, von Metall A oder Metall B anordnet. Im Gegensatz zu Fall b (siehe Abbildung 1b) wurde bei intermetallischen Verbindungen (siehe Fall c, Abbildung 1) beobachtet, dass die Metalle einen anderen Bindungscharakter haben und daher kristalline Strukturen ausbilden, welche sich durch eine hohe Regelmäßigkeit in der atomaren Anordnung auszeichnen [17].

Intermetallische Verbindungen für die Katalyse können hierbei auf unterschiedlichen Wegen erzeugt werden. Dabei wurde vor allem zwischen der Reduktion aus der Gasphase und der Reduktion aus der Flüssigphase unterschieden [17]. Liegen in der Gasphase beispielsweise zwei oder mehr Metallsalze vor, so können diese mittels Co-Imprägnierung gleichzeitig oder nacheinander auf ein Trägermaterial aufgebracht werden und anschließend unter reduktiven Bedingungen zur Legierung reduziert werden (siehe Abbildung 2a) [17].

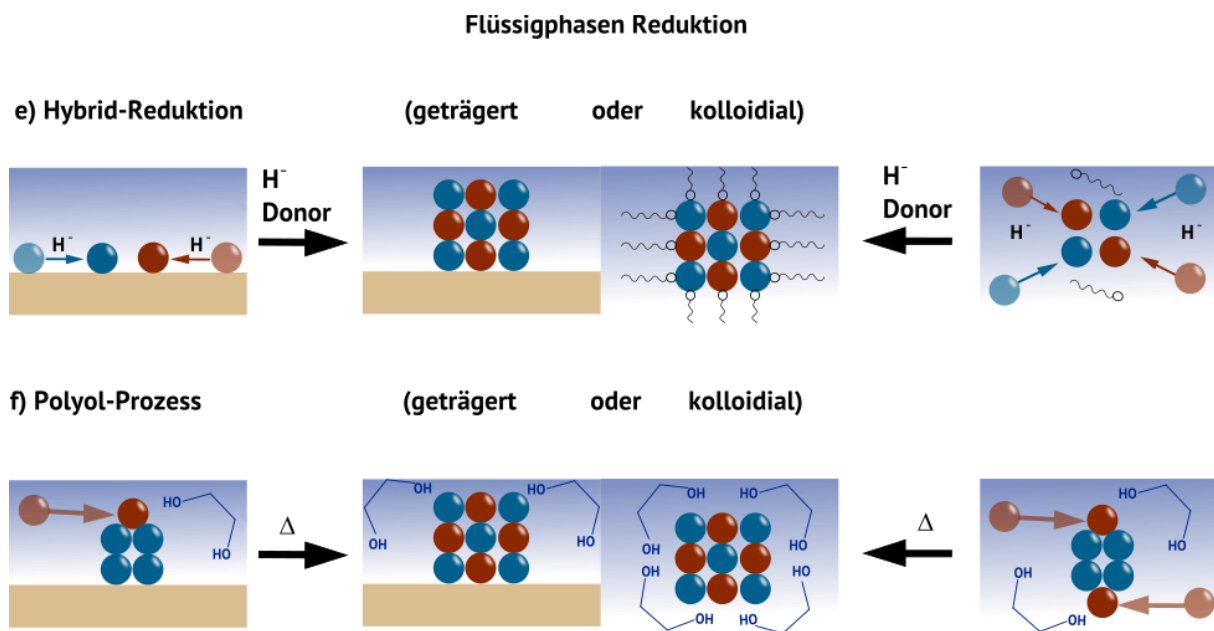


**Abbildung 2: Herstellung von Legierungen mittels Reduktion aus der Gasphase [17].**

Im Gegensatz dazu liegt bei der sukzessiven Imprägnierung schon eine Komponente des späteren Katalysators, mittels vorangegangener Reduktion, metallisch vor. Die andere Komponente wird anschließend mittels Imprägnierung zusätzlich aufgetragen und im Anschluss unter reduktiven Bedingungen dazu legiert (siehe Abbildung 2b) [17]. Ähnlich wie bei der sukzessiven Imprägnierung, liegt bei der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) auch eine monometallische Komponente auf einem Träger vor. Bei dieser Methode wird allerdings die zweite Komponente mittels direkter Gasabscheidung eingeführt und anschließend reduktiv zum Zielkatalysator legiert (siehe Abbildung 2c) [17]. Vollkommen trägerlos wurde eine Legierung aus Reismetallen erzeugt. Dazu werden diese in dem passenden Verhältnis zusammengegeben und thermisch unter leicht reduktiven Bedingungen legiert. Hierbei können Vorstufen für Raney-Nickel-Katalysatoren, Vollkatalysatoren oder Vorstufen zur weiteren Zerkleinerung für eine spätere Trägerfixierung erhalten werden (siehe Abbildung 2d) [17].

Im Gegensatz zu Gasphasenreaktionen können bei Flüssigphasenreaktionen jeweils geträgerte und kolloidal stabilisierte Legierungen erhalten werden. So können im Fall der Hybrid-Reduktion mittels eines Trägermaterials oder einer kolloidalen Lösung, zusammen mit einem starken Reduktionsmittel, intermetallische Nanopartikel erzeugt

werden (siehe Abbildung 3e) [17]. Dieses Verfahren eignet sich im Speziellen für intermetallische Verbindungen aus Edelmetallen, wie  $\text{Pt}_3\text{Ti}$ ,  $\text{ZrPt}_3$ ,  $\text{Pt}_3\text{Co}$  oder  $\text{PtCu}$ , die sonst bei  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$  hergestellt werden müssten [18–21]. Hierbei können Träger wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  verwendet werden, welche aber eines Reduktionsmittels wie  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{LiBHEt}_3$  oder Natriumnaphthalid bedürfen [18–21].



**Abbildung 3: Erzeugung von Metallegierungen mittels Reduktion aus der Flüssigphase [17].**

Als letzter potentieller Prozess zur Herstellung von intermetallischen Verbindungen aus der Flüssigphase, soll der Polyol-Prozess angegeben werden. Hierbei werden intermetallische Nanopartikel durch die Zugabe der verschiedenen Metalle erzeugt, indem dieser Prozess in multivalenten Alkoholen wie beispielweise Glycerin, Propandiol und anderen Polyolen durchgeführt wird (siehe Abbildung 3f). Dabei dienen die Polyole als hochsiedende Lösungsmittel ( $200\text{--}350^\circ\text{C}$ ), Beschichtungsvermittler und reduktive Reaktanten (Wasserstoffdonatoren). Bei diesem Prozess werden sowohl die Nanopartikel, als auch der Träger als Startmaterial verwendet. Dieser Prozess wird in der Literatur bereits für  $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$ -,  $\text{FeNi}$ -,  $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$ - und  $\text{FeCoNi}$ -basierende Legierungstypen angewendet [22]. Dieser Zusammenhang dient als wichtige Grundlage für das weitere Verständnis über die Heusler-Legierungen.



### 3.2. Heusler-Legierungen

Der Begriff Heusler-Legierung geht auf den deutschen Physiker Fritz Heusler zurück, welcher als erster 1903 von einer  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ -Legierung berichtete. Dabei konnte festgestellt werden, dass der Heusler  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  im Gegensatz zu den Einzelmetallen Cu, Mn und Al ferromagnetischen Charakter aufwies [23]. Bis zur Aufklärung der Heusler Struktur dauerte es danach noch einmal drei Jahrzehnte und wurde damals als vollkommen kristalline Struktur beschrieben [24,25]. Nach aktuellem Stand der Forschung werden Heusler-Legierungen eher den intermetallischen Legierungen (siehe Kapitel 3.1) zugeordnet [26]. Dabei haben Heusler-Legierungen eine Zusammensetzung von  $\text{X}_2\text{YZ}$ .

H	<div> <math>\text{X}_2</math> <math>\text{Y}</math> <math>\text{Z}</math> </div> <b>Heusler-Legierung</b>																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Abbildung 4: Periodensystem der Elemente mit den Positionen einer Heusler-Legierung [26].

Die X- und Y-Positionen in der Heusler-Legierung werden meist durch Elemente aus den Übergangsmetallen besetzt und die Z-Position meist durch Elemente der Hauptgruppen wie beispielweise bei den Heusler-Verbindungen  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  oder  $\text{Fe}_2\text{NiGa}$  (siehe Abbildung 4). Jedoch kommt es in einigen Fällen vor, dass X- oder Y-Positionen durch Elemente aus den Gruppen der seltenen Erden oder der Erdalkalimetalle besetzt werden, wie beispielweise bei  $\text{Co}_2\text{LaAl}$  und  $\text{Li}_2\text{AgSb}$  [27,28]. Dabei wird die Nomenklatur der Heusler-Legierung traditionell so gewählt, dass das zweifach vorhandene Element als Erstes genannt wird und das Element aus der Hauptgruppe zum Schluss. Ausnahmen bilden hier nur die

Legierungen, in denen das elektropositivste Metall eindeutig klassifiziert wurde, wie beispielsweise  $\text{LiCu}_2\text{Sb}$  oder  $\text{YPd}_2\text{Sb}$  [29]. Bei diesen Spezialfällen wird das elektropositivste Element vorne angestellt, um im Einklang mit der IUPAC-Nomenklatur zu sein. Durch die verschiedenen Elementkombinationen können mehr als 1000 Heusler-Legierungen erschlossen werden [30].

Heusler-Legierungen können in zwei Hauptverbindungstypen eingeteilt werden. Die Halb-Heusler-Struktur mit der kristallographischen Bezeichnung  $C_{1b}$ -Struktur und der  $F4\bar{3}\bar{3}m$  Raumgruppe, welche über eine Elementzusammensetzung von XYZ 1:1:1 verfügt und die Heusler-Struktur (engl.: full-Heusler) mit der kristallographischen Bezeichnung  $L2_1$ -Struktur und der  $Fm\bar{3}m$  Raumgruppe, welche über eine Elementzusammensetzung von  $X_2YZ$  2:1:1 verfügt. Von einem kristallographischen Standpunkt aus gesehen, können die Halb-Heusler- und die Heusler-Struktur weiterhin als drei (Halb-Heusler) beziehungsweise vier (Heusler) ineinander verschränkte flächenzentrierte Kristallgitter (fcc (face centered cubic)) verstanden werden. Dies wird in der korrespondierenden Wyckoff-Betrachtungsweise für die Halb-Heusler-Struktur ( $C_{1b}$ -Struktur) wichtig, bei der für die Besetzung der Positionen 4a (0, 0, 0) und 4c ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ) ein kovalenter Anteil der Legierung zugewiesen wurde. Die Positionen 4a (0, 0, 0) und 4b ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) spannen ein NaCl-Subgerüst auf, welchem ein stark ionischer Charakter zugewiesen wurde. Bei der Heusler-Struktur hingegen wurde aufgrund der doppelten Besetzung der X-Position die Position 8c ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ) festgehalten, welche in der Literatur als CsCl-ähnliches Supergitter beschrieben wird und dadurch zu den einzigartigen elektronischen und magnetischen Eigenschaften beiträgt [29].

### 3.2.1. Kristallsystem der Heusler-Legierungen

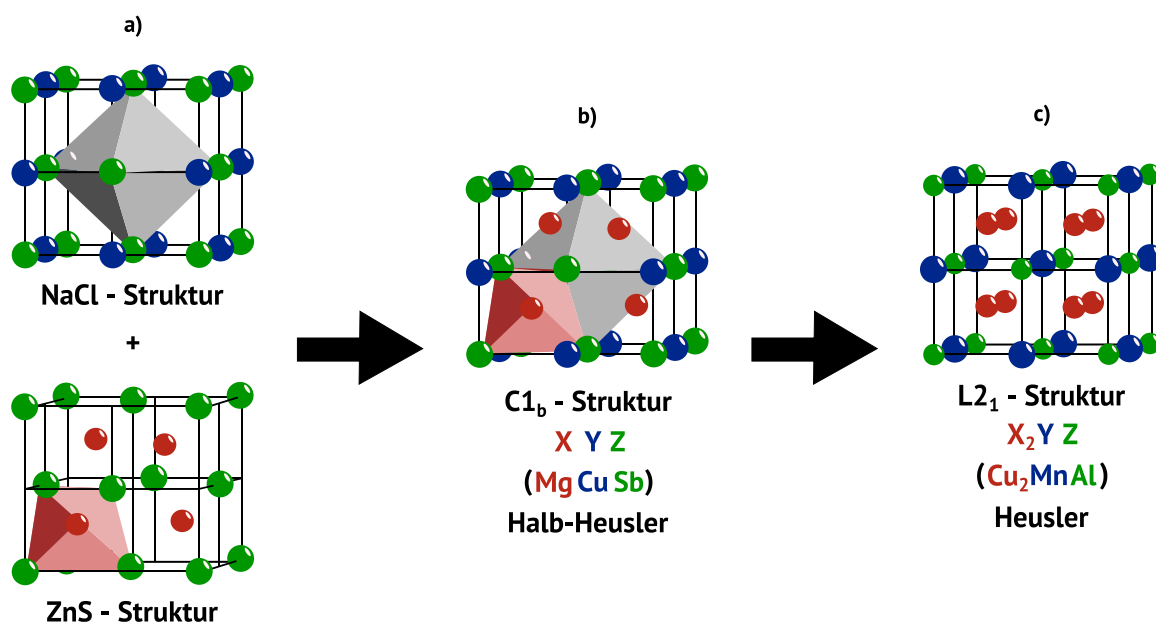


Abbildung 5: Zusammensetzung der Heusler-Phasen von Zinkblende und Natriumchlorid, über die Halb-Heusler-Struktur bis hin zur Heusler-Struktur [29].

Die Halb-Heusler- und Heusler-Struktur können unter Zuhilfenahme der Natriumchlorid-Struktur und der Zinkblende-Struktur versinnbildlicht werden (siehe Abbildung 5 a). Werden der Natriumchlorid-Strukturtyp und der Zinkblende-Strukturtyp vereinigt, dann erhält man die Besetzung der oktaedrischen Gitterlücken des Natriumchlorid-Strukturtyps mit den Atomen der tetraedrischen Gitterlücken des Zinkblende-Gitterstrukturtyps. Diese resultierende Struktur stellt die Halb-Heusler-Struktur (C1<sub>b</sub>-Strukturtyp) dar (siehe Abbildung 5 b), welche durch eine Füllung aller tetraedrischen Lücken mit X-Atomen in die Heusler-Struktur (L2<sub>1</sub>-Strukturtyp) überführt wurde (siehe Abbildung 5 c).

### 3.2.2. Kristallsystem und verwandte Strukturen

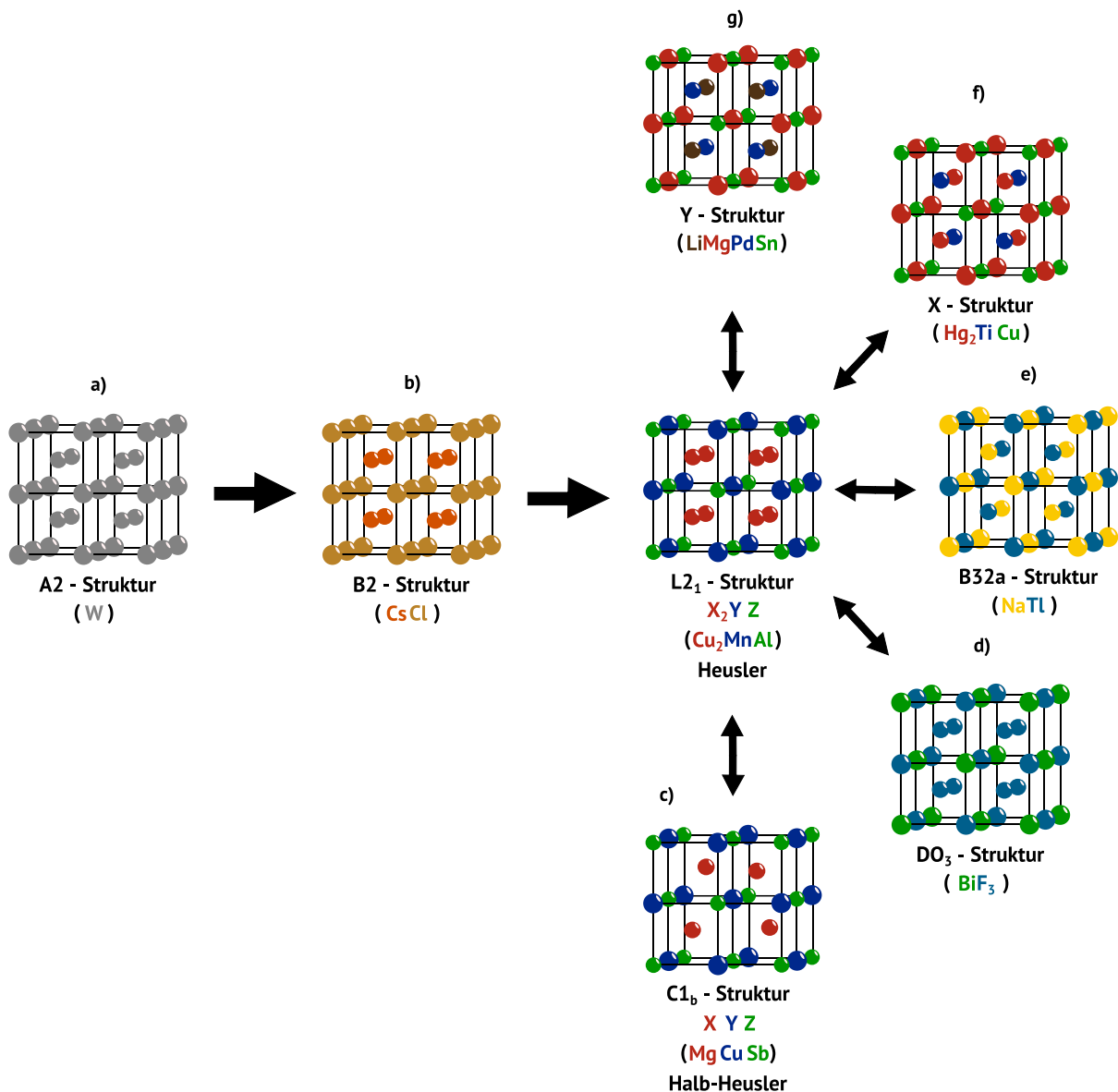


Abbildung 6: Unterstrukturen, Heusler-Strukturen und Heusler verwandte Strukturen [29–31].

Der Aufbau der Heusler-Legierung wurde über die Unterstrukturen sowie die Abgrenzung zu den verwandten Kristallstrukturen eingeordnet. Als die Überstruktur mit kompletter Unordnung wurde der A2-Kristallstrukturtyp (Raumgruppe  $Im\bar{3}m$ ) eingeordnet, welcher zwar über die identischen Positionen  $X_2YZ$  im Kristallgitter verfügt, aber eine komplette Unordnung der Atompositionen und somit eine stark reduzierte Symmetrie aufweist (siehe Abbildung 6 a). Dieser Strukturtyp wurde als Modelltyp für Wolfram angeführt, welcher aber auch bei Cu, Fe und Co gefunden wurde. Den nächst höheren Strukturtyp erreicht man über die Einführung eines definierten zweiten Elements für die X-Positionen

im Kristallgitter, wobei die Positionen Y und Z weiterhin zufällig verteilt verbleiben. Dieser Strukturtyp wurde mit B2 (Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$ ) bezeichnet. Als modelltypisch ist das Cäsiumchlorid-Kristallgitter anzusehen (siehe Abbildung 6 b). Durch das Hinzufügen eines dritten Elements für die Z-Positionen im Kristallgitter ist der Heusler-Strukturtyp erreichbar [29–31].

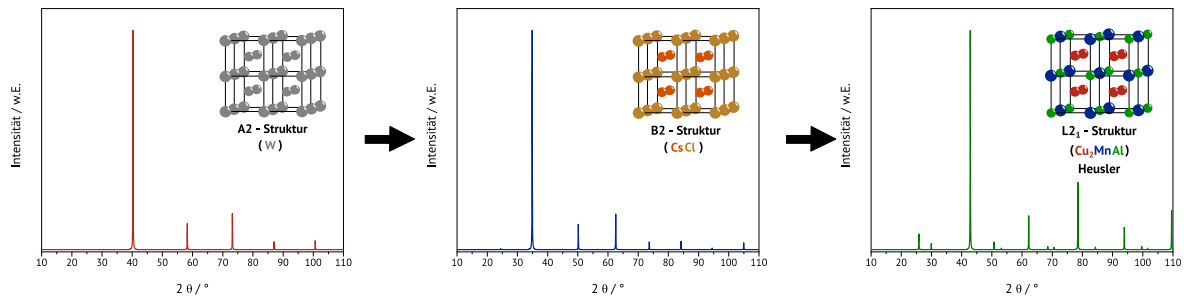
Bei der Reduktion der Positionen  $X_2YZ$  um die Hälfte der X-Positionen auf eine XYZ-Struktur, stellt sich die zuvor erwähnte Halb-Heusler-Struktur ( $C1_b$ -Strukturtyp) dar (siehe Abbildung 6 c). Als Standard-Verbindung für den  $C1_b$ -Strukturtyp wurde die Verbindung  $MgCuSb$  angegeben [29–31].

Um den  $DO_3$ -Strukturtyp (Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ ) zu erreichen, müssen die Y- und X-Positionen der Heusler-Struktur gegen ein neues Element ausgetauscht werden. Für diesen Strukturtyp wurde  $BiF_3$  als Modellstruktur in der Literatur festgehalten (siehe Abbildung 6 d) [29–31].

Dagegen ist der B32a Strukturtyp (Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ ), ausgehend von der Heusler-Struktur erhaltenbar, wenn die X-Position jeweils mit einem Y- und einem Z-Element ausgetauscht werden. Dies ist beispielsweise bei der Modellstruktur  $NaTl$  beobachtbar (siehe Abbildung 6 e) [29–31].

Der X-Strukturtyp (Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ ) wurde erhalten, wenn ausgehend vom Heusler-Strukturtyp alle Y-Positionen mit X-Elementen besetzt werden und im Gegenzug die Hälfte aller vorherigen X-Positionen mit Y-Elementen besetzt werden. Dieser Strukturtyp wurde vor allem für den literaturbekannten Anti-Heusler  $Hg_2TiCu$  entdeckt (siehe Abbildung 6 f) [29–31].

Ähnlich wie bei dem X-Strukturtyp, wurde auch bei dem Y-Strukturtyp (Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ ) beobachtet, dass die Y-Positionen des Heusler-Strukturtyps mit X-Elementen besetzt werden. Die Hälfte aller vorherigen X-Positionen wird mit Y-Elementen besetzt. Anders als bei dem X-Strukturtyp wurde hier festgestellt, dass die verbliebenen X-Positionen durch ein weiteres Element besetzt werden. Somit ist ein Übergang von einer tertiären zu einer quartären Struktur beobachtbar (siehe Abbildung 6 g) [29–31].



**Abbildung 7: Röntgenpulverdiffraktogramme der Heusler-Struktur und der übergeordneten B2- und A2-Strukturen [32–34].**

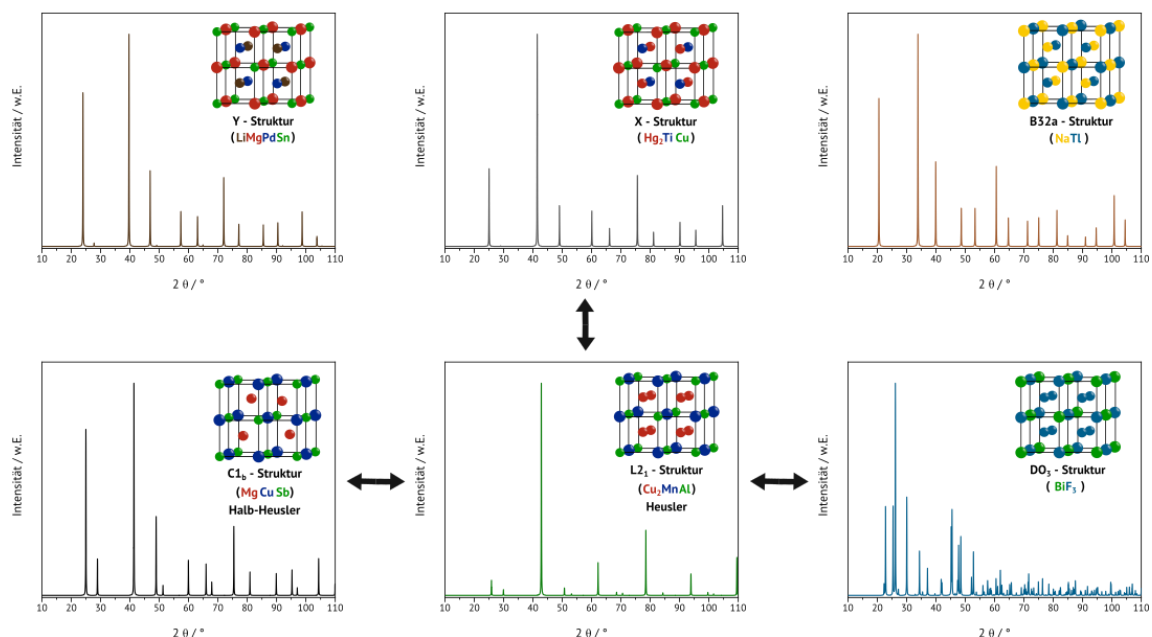
Die Unterschiede in der Ordnungszunahme von der A2-Struktur, über die B2-Struktur, bis zur  $L2_1$ -Struktur, sind über die Röntgenpulverdiffraktogramme der entsprechenden Struktur eindeutig nachvollziehbar. Als charakteristisch für die A2-Phase werden beispielsweise die Reflexe bei  $2\theta$ :  $40^\circ$ ,  $58^\circ$  und  $73^\circ$  angesehen (siehe Abbildung 7, A2-Struktur) [32]. Weiterhin sind die Reflexe bei  $2\theta$ :  $35^\circ$ ,  $50^\circ$  und  $62^\circ$  als charakteristisch für den B2-Strukturtyp detektierbar (siehe Abbildung 7, B2-Struktur) [33].

In der Heusler-Struktur ( $L2_1$ -Strukturtyp) werden dagegen sowohl die Reflexe für die übergeordneten Phasen A2 und B2, als auch die Heusler-charakteristischen Reflexe bei  $2\theta$ :  $25^\circ$  und  $53^\circ$  (siehe Abbildung 7,  $L2_1$ -Struktur) aufgefunden.

Auf ähnliche Art und Weise wurde die Heusler-Struktur auch von den verwandten Strukturen abgeleitet. So wurde etwa im Fall der Halb-Heuslerstruktur im Vergleich zu dem Heusler-Strukturtyp eine Intensivierung der Reflexe in den einzelnen Phasen beobachtet.

Des Weiteren werden beispielsweise Reflexe bei  $2\theta$ :  $49^\circ$ ,  $60^\circ$  und  $75^\circ$  detektiert, welche bei dem Heusler-Strukturtyp nicht vorliegen (siehe Abbildung 7,  $C1_b$ -Struktur) [35].

Durch geringere Ordnung in der Kristallstruktur wurde der  $DO_3$ -Strukturtyp von der Heusler-Struktur unterschieden, was in einer deutlich erhöhten Anzahl der Reflexe, was sich in einer deutlich erhöhten Anzahl der Reflexe widerspiegelt (siehe Abbildung 7,  $DO_3$ -Struktur) [36].



**Abbildung 8:** Röntgenpulverdiffraktogramme der Heusler-Struktur und der verwandten Strukturen  $C_{1b}$ , DO, B32a, X-Strukturtyp und Y-Strukturtyp.

Dahingegen wurde die B32a-Struktur als eine Mischung aus dem  $C_{1b}$ - und  $L_{21}$ -Strukturtyp beschrieben. Als charakteristischer Unterschied zur Heusler-Struktur wurde das Fehlen der B2-Reflexe bei beispielsweise  $2\theta: 35^\circ$  dargestellt (siehe Abbildung 7, B32a-Struktur) [37]. Auf ähnliche Weise wurde die X-Struktur von der Heusler-Struktur abgegrenzt. Hier wurde erneut das Fehlen der B2-Reflexe bei beispielsweise  $2\theta: 35^\circ$  beobachtet (siehe Abbildung 7, X-Struktur) [38]. Da sich die Y-Struktur lediglich durch die Einführung einer weiteren Atomposition von der X-Struktur unterscheidet, wurde hier das gleiche Muster im Diffraktogramm festgestellt. Es sind nur einzelne kleinere Verschiebungen zur X-Struktur sowie Intensitätsunterschiede beobachtbar (siehe Abbildung 7, Y-Struktur) [39].

### 3.2.3. Eigenschaften und Anwendungen der Heusler-Legierungen

Aufgrund der mehr als tausend möglichen Kombinationen zur Erzeugung einer Halb-Heusler oder Heusler-Legierung werden unterschiedliche Materialeigenschaften beobachtet. Diese Eigenschaften sind vorhersagbar, da diese bis auf einige Ausnahmen, einem linearen Zusammenhang folgen [40]. Dabei wurde festgehalten, dass die verschiedenen Legierungen der Slater-Pauling-Regel folgen und die totalen magnetischen

Momente ( $M_t$ ) unter Zuhilfenahme der Valenzelektronen berechenbar macht. Somit ist für die Halb-Heusler-Legierungen die „Rule of 18“ (siehe Formel (1)) und für Heusler-Legierungen die „Rule of 24“ (siehe Formel (2)) verwendbar [40].

$$M_t = Z_t - 18 \quad (1)$$

$$M_t = Z_t - 24 \quad (2)$$

Folglich ist festzuhalten, dass die Valenzelektronen pro Einheitszelle (VEZ) bestimmend sind für das Verhalten der Heusler-Legierung sind [26]. Für die Halb-Heusler-Legierung ist vorhersagbar, dass 17 oder 19 VEZ ein ferromagnetisches Verhalten aufweisen. Dies wird durch die Halb-Heusler  $\text{CoTiSn}$  und  $\text{CoVSb}$  unterstützt [41]. Im Fall von 22 VEZ wurde ein halbmetallisches Verhalten ( $\text{NiMnSb}$ ) und im Fall von 8 oder 18 VEZ ein halbleitendes Verhalten ( $\text{CoMnSb}$ ,  $\text{NiTiSn}$ ) beobachtet [41]. Bei einigen Halb-Heusler-Strukturen stellt sogar ein piezoelektrisches Verhalten dar [42]. Diesem Trend folgend ist für Heusler-Verbindungen ein halbleitendes Verhalten für 24 VEZ vorhersagbar und für 26-29 VEZ ein supraleitendes Verhalten ( $\text{Pd}_2\text{HfAl}$ ) [43]. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die vorher dargelegten magnetischen und elektrischen Eigenschaften hauptsächlich von den X- und Y-Positionen der Heusler-Legierungen stammen, allerdings wurde auch ein nicht weniger wichtiger Beitrag der Z-Positionen nachgewiesen [40]. Dieser Effekt ist in der Literatur vor allem durch die indirekte Bereitstellung von Elektronendichte durch das Z-Atom für die X- und Y-Positionen erklärbar [40].



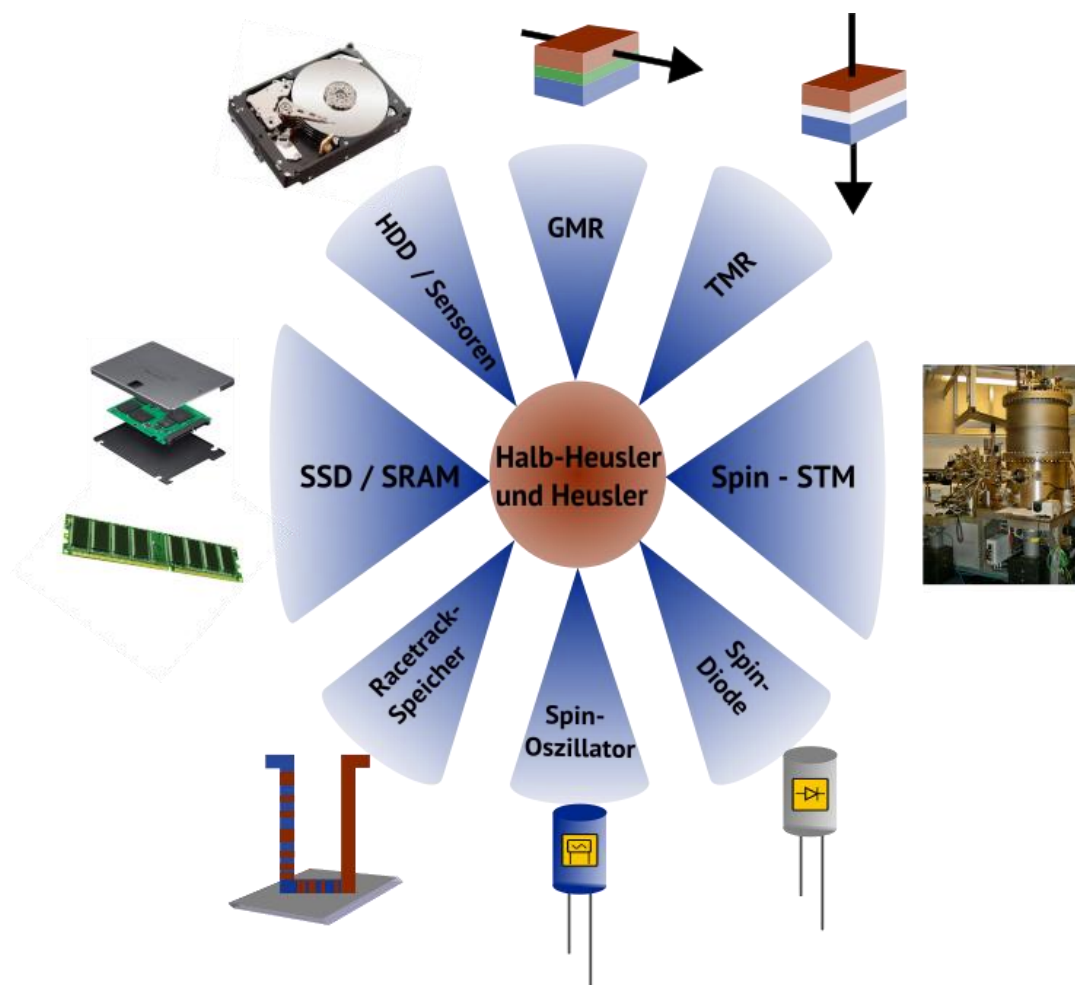
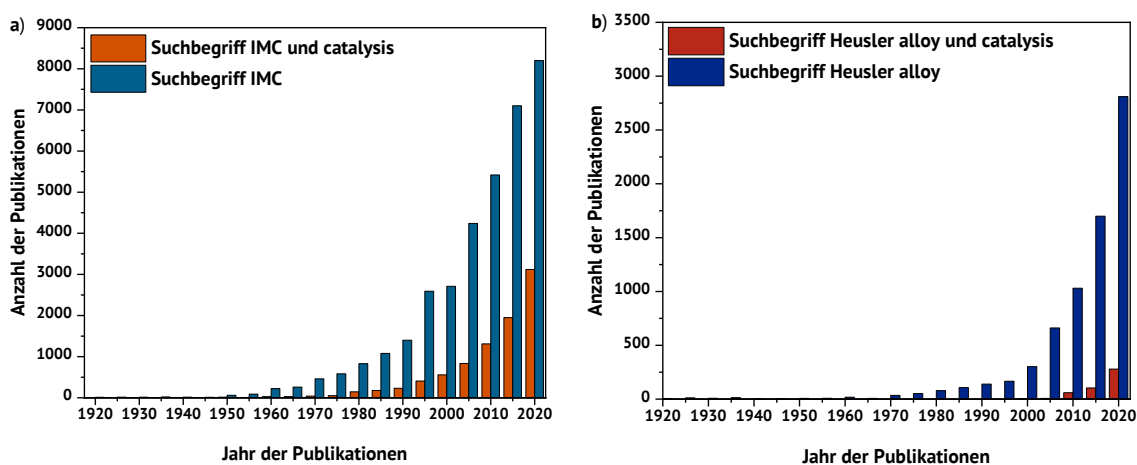


Abbildung 9: Anwendungsbeispiele für Heusler-Legierungen [31].

Durch die Eigenschaften der Halb-Heusler und Heusler-Legierungen wurden verschiedene Anwendungsbereiche erschlossen. Als einen der ersten und wichtigsten Bereiche, in welchem Halb-Heusler und Heusler-Legierungen eingesetzt werden, wurde die Speicherung von Daten angeführt. In der Literatur wurden entsprechende Hinweise sowohl für konventionelle HDDs (Hard disk drives), als auch moderne SSDs (Solid state drives) und auch Anwendungsbereiche in SRAM (Static Random Access Memory = Arbeitsspeicher) gefunden. Seit der Steigerung der Speicherleistung auf Tbit/s (Terabits) in den 2000er Jahren wird in der Literatur die Anwendung von Halb-Heusler und Heusler-Legierungen wie  $\text{CoPtCr}$ ,  $\text{Co}_2\text{CrAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  und  $\text{Fe}_2\text{CrSi}$  beschrieben [44–47]. Für die nächste Entwicklungsstufe der Speicherlösungen sind in der Literatur die Untersuchungen zu dreidimensionalen Racetrack-Speichern beschrieben worden [31,48]. Zudem wird in der Literatur auf den Anwendungsfall für den magnetoresistiven Effekt von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnGa}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  und deren Substitute verwiesen [49]. Diese Heusler können zukünftig in den,

sich noch in der Entwicklung befindenden, Riesenmagnetowiderständen (GMR) und Tunnelmagnetowiderständen (TMR) eingesetzt werden. Hierbei handelt es sich um elektrische Baugruppen, deren Widerstandseigenschaften mittels externer magnetischer Felder verändert werden können [31,49,50]. Ähnliche Heusler-Kombinationen können aktuell in der Weiterentwicklung und Erforschung zu Spin-Torque-Oszillatoren und -Dioden beobachtet werden [50]. Ebenfalls werden in der Literatur Bestrebungen beschrieben, neue Spitzen mit stabilem Spin für Spin-STMs (Scanning tunneling microscope) aus Halb-Heusler und Heusler-Legierungen zu entwickeln [51].

### 3.3. Heusler-Legierungen in der Katalyse



**Abbildung 10:** Auswertung der Suchergebnisse mit scholar.google.com für a) „IMC“ und „IMC und Catalysis“ sowie b) für „Heusler alloy“ und „Heusler alloy und catalysis“.

Bei der Analyse der Publikationsdaten (Datenbasis Google Scholar™) aus dem Bereich der intermetallischen Verbindungen (IMC), welche die übergeordnete Legierungsklasse von Heusler-Legierungen darstellen, wurde festgehalten, dass es einen nahezu exponentiellen Anstieg der Publikationen seit den 1990er Jahren gibt. Seit den 2000er Jahren wurde dieser Trend ebenfalls bei der Publikationslage zur Katalyse der intermetallischen Verbindungen festgestellt (siehe Abbildung 10 a). Bei einem Vergleich mit den Publikationsdaten mit den IMCs (Datenbasis Google Scholar™) wurde

herausgefunden, dass die Publikationslage der Heusler-Legierungen im Jahre 2020 etwa mit jener der 1990er Jahre bei den intermetallischen Verbindungen vergleichbar war und sich die Suchbegriffe Heusler und Katalyse im Jahr 2020, in etwa auf dem Niveau der 2000er Jahre bei den Suchbegriffen IMCs und Katalyse befinden (siehe Abbildung 10 b). Als eines der ersten Beispiele für katalytische Effekte in Gasphasenreaktionen wurde die Hydrierung von Alkenen unter Zuhilfenahme von  $\text{Co}_2\text{MnFe}$ - und  $\text{Co}_2\text{FeGe}$ -basierenden Systemen aufgezeichnet [52,53]. Hierbei sind Fortschritte in der Hydrierung von Ethin ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), Ethen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), Propin ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ) und Propen ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) erreicht worden [52,53]. Dieser Prozess würde vor allem in der Polymerisation von Polyalkenen wie Polyethylen wertvoll sein, um Unreinheiten durch Spuren anderer Alkene und Alkine mittels Hydrierung zu entfernen [52,53].

Des Weiteren wurde das Steam-Reforming mittels  $\text{X}_2\text{TiAl}$  ( $\text{X} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  und  $\text{Cu}$ ) und  $\text{X}_2\text{MnZ}$  ( $\text{Z} = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}$  und  $\text{Sn}$ ) basierender Systeme betrieben [53–55]. Dabei wurden hohe Wasserstoffproduktionsraten für  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  und  $\text{Ni}_2\text{TiAl}$  festgestellt [53–55]. Dadurch wurde gezeigt, dass sich die Wassergasshiftreaktion bei  $\text{X}_2\text{MnZ}$  auf die Bildung von  $\text{MnO}$  zurückführen lässt [53–55].

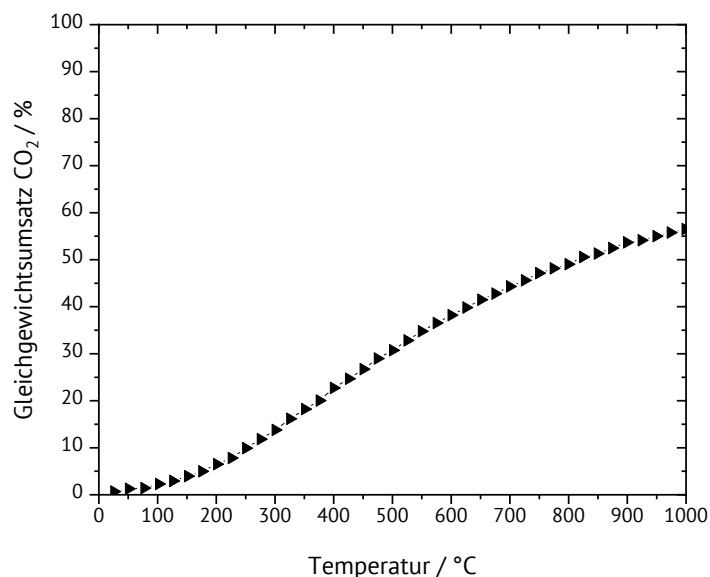
Vor Kurzem gelang der Nachweis, dass die Kohlenstoffdioxid-Hydrierung zu Methanol mittels verschiedener Ni-Fe-Ga auf Silikatträgermaterial möglich ist [53,56]. Hierdurch zeigt sich, dass die ternäre Struktur des  $\text{Ni}_2\text{FeGa}$  auf Silikatträger, trotz nicht eindeutiger Charakterisierung als Heusler, die besten Resultate in der katalytischen Kohlenstoffdioxid-Hydrierung zu Methanol bei niedrigeren Temperaturen lieferten [56]. Die Performanz wurde als vergleichbar mit aktuellen Industriekatalysatoren unter  $200\text{ }^\circ\text{C}$  charakterisiert [56]. Über diesem Temperaturfenster wurde eine vermehrte Koksbildung festgestellt [56].

### 3.4. Kohlenstoffdioxid-Hydrierung

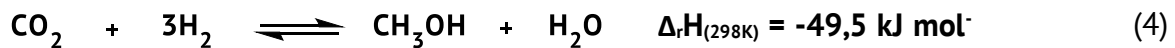
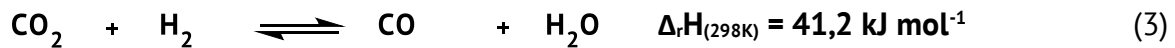
Die Kohlenstoffdioxid-Hydrierung besteht aus zwei Bereichen, der Reverse Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS) und der Fischer-Tropsch-Synthese (FTS). Zusammen ergeben diese die Reaktion der Kohlenstoffdioxid-Methanisierung und der  $\text{CO}_2$ -Fischer-Tropsch-Synthese ( $\text{CO}_2$ -FTS).

#### 3.4.1. Reverse Wassergas-Shift-Reaktion

Die Reverse Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS) gilt als die Basisreaktion zur Kohlenstoffdioxid-Aufwertung (engl. Value-adding). Es handelt sich hierbei um eine endotherme Gleichgewichtsreaktion (siehe Formel (3)), deren Rückreaktion als Wassergas-Shift-Reaktion bezeichnet wird. Aufgrund dessen wurde festgehalten, dass vergleichsweise hohe Temperaturen für hohe selektive Umsätze benötigt werden (siehe Abbildung 11). Durch eine Veränderung des Drucks wurde, aufgrund der Volumenkonstanz der Reaktion, keine Veränderung im Reaktionsgeschehen erzielt.



**Abbildung 11** : Gleichgewichtsumsatz für eine Reaktion von Kohlenstoffdioxid zu Kohlenstoffmonoxid mit einer Zusammensetzung von  $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 1:1$ .



1

Als Konkurrenzreaktion zur Reverse Wassergas-Shift-Reaktion wurde oft die direkte Methanol Synthese beobachtet, welche unter exothermen Bedingungen mit höherem Wasserstoffanteil im Feed erfolgte (siehe Formel (4)) [57].

Katalysatoren, die für die WGS-Reaktion Aktivität zeigen, wurden häufig als passende Katalysatoren für die RWGS-Reaktion eingesetzt [58]. Daraus resultierend können die Kupfer-basierenden Katalysatoren wie Cu-Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  als die am häufigsten eingesetzten Katalysatoren für die Kohlenstoffdioxid-Hydrierung angesehen werden [59]. Bei diesen Katalysatoren wurde die Ratio von Cu/Ni als entscheidend für den Umsatz und die Selektivität dargestellt. So wurde festgehalten, dass Kupfer die Bildung von Kohlenstoffmonoxid und Nickel die Produktion von Methan bevorzugt [59]. Bei höheren Temperaturen wurde vermehrt eine Methanolbildung vorgefunden [59]. Auf der anderen Seite können Cu/ZnO- und Cu-Zn/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systeme, welche vornehmlich für die Methanolproduktion entwickelt wurden, auch für die RWGS- und WGS-Reaktion eingesetzt werden [60,61]. Um das endotherme Verhalten der RWGS-Reaktion zu kompensieren, muss diese Reaktion bei höheren Temperaturen gefahren werden. Allerdings weist Kupfer eine geringe thermische Stabilität auf, was zum Sintern des Kupferkatalysators führt. Dieser Effekt wurde durch die Zugabe von Eisen vermindert [61–63]. Das Verhalten von Eisen als struktureller Stabilisator und Promotor ist als zentrales Element dafür angeführt worden [61–63]. Hohe spezifische Oberflächen, hohe thermische Stabilität und lange Aktivitäten bis zu 120 h bei 600 °C und Atmosphärendruck wurde bei Cu-Fe-Katalysatoren nachgewiesen [61,63]. Weiterhin sind in der Literatur unterschiedlich erfolgreiche Ergebnisse zur RWGS-Reaktion zu CO und  $\text{CH}_4$  mit geträgerten Platin-, Ruthenium- und Rhodium-Katalysatoren zu finden [61].

Der Reaktionsmechanismus wurde in der Literatur stark diskutiert und wurde über einen Kupfer-Redoxprozess (siehe Formel (5)) erklärt. Hierbei wurde der Oxidation von zwei  $\text{Cu}^0$ -Atomen zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  eine zentrale Rolle bei der  $\text{CO}_2$ -Reduktion zugeschrieben (siehe Formel (6)). Mit einem Molekül Wasserstoff wurde die Reduktion zu elementarem Kupfer wiederum eingeleitet (siehe Formel (6)) [61,64,65].



Allerdings können auch Indizien für eine starke Kohlenstoffdioxidadsorption am Kupfer während der RWGS-Reaktion gefunden werden, welche aus  $\text{CO}_2$ -TPD Experimenten stammen und für einen anderen Reaktionsmechanismus sprechen [61,66]. Daher konnte ein anderer möglicher Mechanismus für geträgerte Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systeme mittels ATR-IRS postuliert werden [67]. Hierbei ist zu finden, dass die Interaktion des  $\text{CO}_2$  sowohl mit der Platinbeladung, als auch mit dem Trägermaterial erfolgt (siehe Abbildung 12) Kohlenstoffmonoxid wird dabei entweder durch die Abstrahierung eines Sauerstoffs am Platin und der gefolgten Verbindung mit dem chemisorbierten Wasserstoff dissoziiert (siehe Abbildung 12 a) oder durch die Sauerstoffabstrahierung mittels  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Defektstelle (siehe Abbildung 12 b)[53].

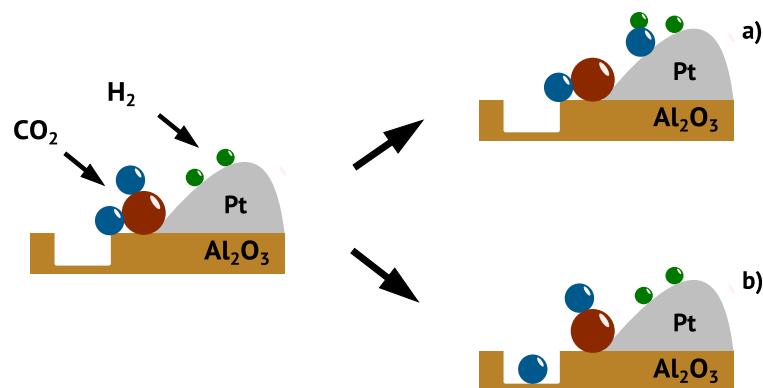
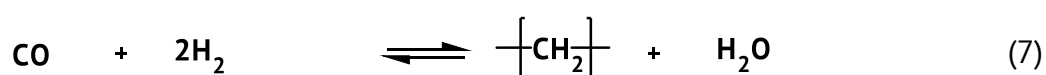


Abbildung 12: Postulierter Mechanismus für RWGS am Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator [67].

### 3.4.2. Fischer-Tropsch-Synthese

Die Fischer-Tropsch-Synthese wurde als katalytische Reaktion zur Erzeugung von komplexeren Kohlenwasserstoffen aus CO und H<sub>2</sub> beschrieben (siehe Formel (7)), dieses geschieht vornehmlich unter erhöhten Druckverhältnissen. Bei dieser Reaktion können hauptsächlich die Elemente aus der achten Gruppe des Periodensystems (zumeist Ni, Fe, Co und Ru, Fe, Rh (8. Gruppe), Co (9. Gruppe), Ni (10. Gruppe) eingesetzt werden [14,68].



Die Hauptprodukte der Fischer-Tropsch-Synthese sind Alkane und Alkene, da durch die entsprechenden Reaktionswege (siehe Abbildung 13 a,b) gasförmige Kohlenwasserstoffe und jene mit einer größeren Kettenlänge als fünf Kohlenstoffatome erhalten werden können [14,68]. Es können über diesen allgemeinen Reaktionsweg alle Typen von Kohlenwasserstoff-Strukturen und -Ketten, sogar Alkohole (siehe Abbildung 13), mit Ausnahme von Acetylen, erhalten werden [14,68].

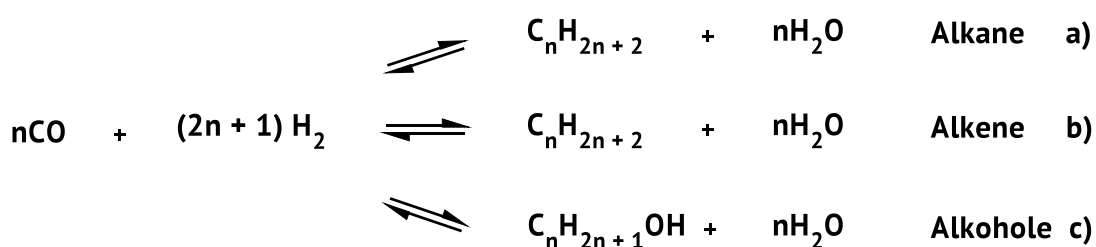
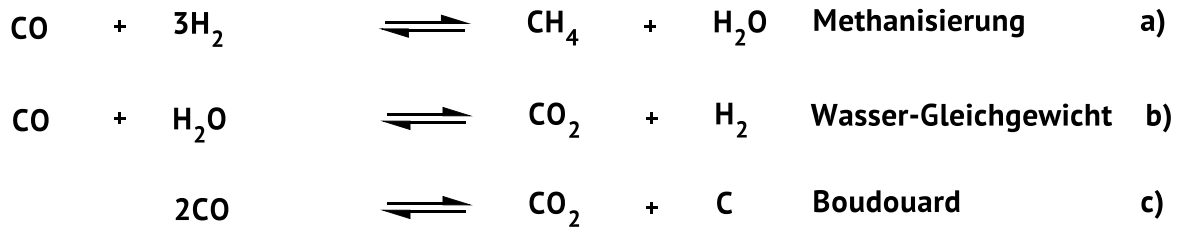


Abbildung 13: Reaktionspfade der Produkttypen bei der Fischer-Tropsch-Synthese [14,68].

Es wurde bei der Erzeugung beobachtet, dass die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Alkanen bei einer Steigerung des Druckes abnimmt und Alkene bevorzugt gebildet werden. Ebenso wurde generell festgestellt, dass die Erhöhung des Reaktionsdrucks zu schweren und langkettigen Kohlenwasserstoffen führt, wobei eine Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks zur vermehrten Bildung von Alkanen führt [14,69]. Im Hinblick auf die entstehenden Produkte ist folgende Reihenfolge festhalten: Methan > längere Alkane > Alkene > Sauerstoff-enthaltende Moleküle [14,70]. Als mögliche Nebenreaktionen,

welche die Fischer-Tropsch-Synthese beeinflussen, können die Methanisierung, das Wasser-Gleichgewicht und das Boudouard-Gleichgewicht angesehen werden (siehe Abbildung 14) [14,68].



**Abbildung 14: Mögliche Nebenreaktionen bei der Fischer-Tropsch-Synthese [14,68].**

### 3.4.3. Fischer-Tropsch-Reaktionsmechanismus

In der Literatur werden heute hauptsächlich drei Mechanismen für die Fischer-Tropsch-Synthese diskutiert. Der erste dieser Mechanismen wurde als Carbid-Mechanismus beschrieben. Hierbei erfolgt eine Adsorption von Kohlenmonoxid an der katalytischen Oberfläche des Metalls (M), welches die Fischer-Tropsch-Synthese einleitet. Anschließend ist ein brückenähnlicher Übergangszustand ausgebildet worden [68,71]. Im Anschluss wurde eine Umlagerung des Kohlenmonoxids an nur ein katalytisches Metallzentrum stattfinden, wodurch bei der C-O-Bindung eine sukzessive Dissoziation stattfindet (siehe Abbildung 15). Parallel dazu wurde die Chemisorption des zweiten Reaktanten Wasserstoff beobachtet. Zwischen den so erhaltenen adsorbierten Spezies werden, unter Zuhilfenahme von weiterem Wasserstoff, C1-intermediat Spezies gebildet (siehe Abbildung 15)[68,72]. So wurde der Sauerstoff mittels weiterer Hydrierung als Wasser aus dem adsorbierten Intermediat entfernt (siehe Abbildung 15). Daraufhin wird über die Polymerisation zu längeren Kohlenwasserstoffen die Insertion einzelner  $\text{CH}_x$ -intermediat Spezies und deren Desorption an den jeweiligen Metallzentren, beobachtet (siehe Abbildung 15) [68,72].



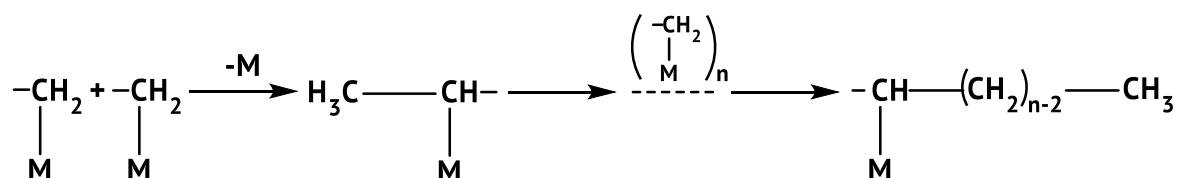


Abbildung 15 : Typtisches Kettenwachstum der Monomer-Einheiten bei Carbenmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese [68].

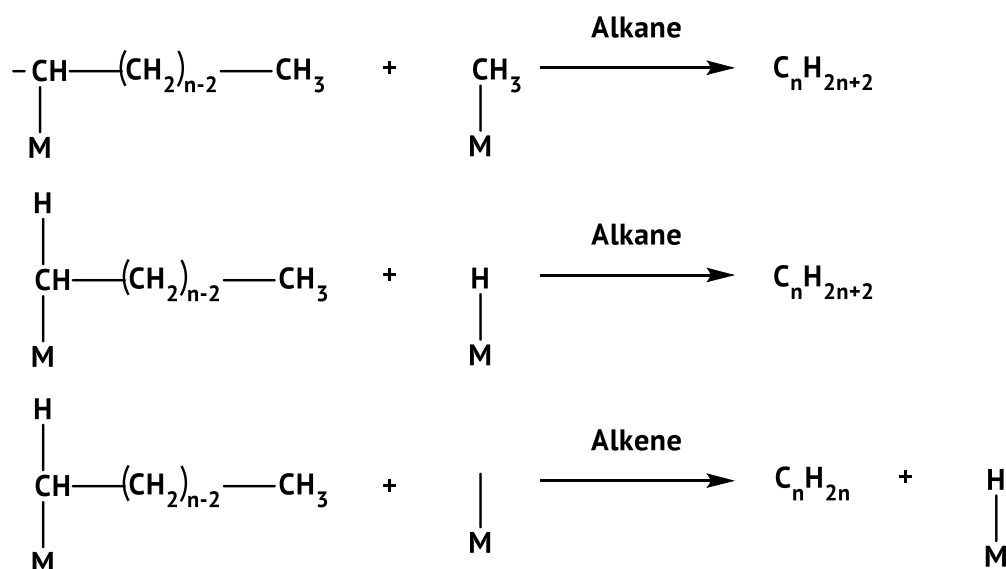


Abbildung 16 : Darstellung der wahrscheinlichsten Varianten des typischen Kettenabbruchs nach dem Carbenmechanismus [68].

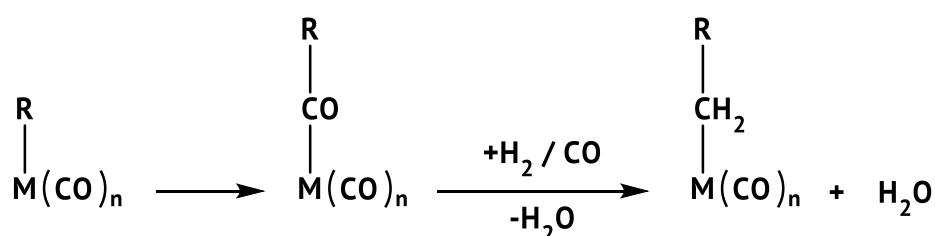


Abbildung 17 : Darstellung des typischen Kettenwachstums mittels CO-Insertions-mechanismus [68,72].

Der Kettenabbruch wird durch die Hydrierung der Alkylkette mit adsorbiertem Wasserstoff oder in Kombination mit einem adsorbierten Alkylrest erreicht. Dadurch werden vornehmlich langkettige Alkane gebildet (siehe Abbildung 16) [68]. Alkene sind hingegen hauptsächlich mittels  $\beta$ -Eliminierung von Wasserstoff, durch nicht belegte aktive Zentren des Katalysators, erzeugt worden (siehe Abbildung 16) [68]. Mit der Insertion von Kohlenstoffmonoxid in Kohlenstoffbindungen und dem daraus resultierenden Kettenwachstum, wurde der zweite wichtige Mechanismus für die Fischer-Tropsch-Synthese begründet. Bei dem sogenannten CO-Insertionsmechanismus wird das Kettenwachstum der

Fischer-Tropsch-Synthese durch Einfügen eines Kohlenstoffmonoxidmoleküls in eine M-H-Bindung gestartet. Das weitere Kettenwachstum wurde anschließend zwischen der letzten Alkyleinheit und dem katalytisch aktiven Metallzentrum fortgesetzt (siehe Abbildung 17). Dieses Reaktionsschema wurde vor allem auf homogenkatalytische Systeme angewendet, bei denen anschließend noch eine Reduktion der Acylgruppe erfolgt. Durch die Hydrierung der Acylgruppe wurde die weitere Insertion von Kohlenstoffmonoxid-Einheiten und damit das Kettenwachstum beendet (siehe Abbildung 17) [68,72]. Als dritter Mechanismus wird der Hydroxycarben-Mechanismus in der Literatur erläutert. Dieser Reaktionsmechanismus wurde auf die Bildung des Hydroxycarben-Intermediates zurückgeführt, welches durch die Hydrierung mit chemisorbiertem Wasserstoff von am aktiven Metallzentrum adsorbiertem Kohlenmonoxid erzeugt wurde. Die C-C Bindung wurde durch die Eliminierung von Wasser geknüpft. Die weitere Fischer-Tropsch-Kettenreaktion wurde durch Verbindung mit weiteren adsorbierten Hydroxycarbon-Einheiten erhalten (siehe Abbildung 18) [68,72].

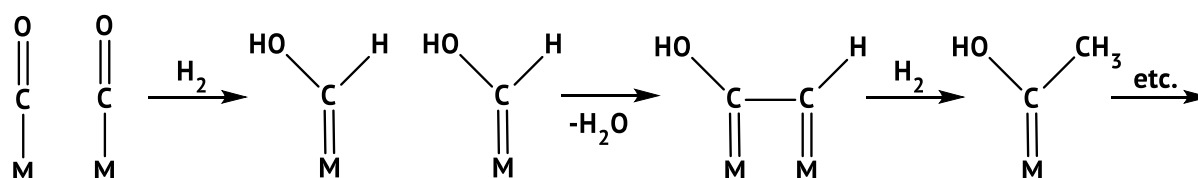


Abbildung 18 : Mechanismus zu der Bildung von Hydroxycarben-Intermediaten und anschließendem typischen Kettenwachstum während der Fischer-Tropsch-Synthese [68,72].

#### 3.4.4. Modell von Anderson-Schulz-Flory (ASF-Modell)

Das Kettenwachstum von Alkanen und Alkenen, welches durch einen Fischer-Tropsch-Katalysator erzeugt wurde, wird über das Anderson-Schulz-Flory (ASF) Modell beschrieben. Hierbei wurde die Verteilung durch die Anderson-Schulz-Flory Gleichung nach Formel (8) bestimmt [73,74].

$$m_n = (1 - \alpha) \alpha^{n-1} \quad (8)$$

Die Wachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  stellt eine Unabhängigkeit von  $n$  dar sowie vom Molfaktor  $m_n$  für Kohlenwasserstoffe mit der Kettenlänge  $n$ . Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  hingegen wurde durch die  $R_p$ - und  $R_t$ -Raten für die Verteilung und den Kettenabbruch beschrieben (siehe Formel (9)) [73,74].

$$\alpha = \frac{R_p}{R_p + R_t} \quad (9)$$

In der Literatur wurde die Annahme formuliert, dass die Wahrscheinlichkeit für das Kettenwachstum  $\alpha$  als unabhängig von der Kettenlänge betrachtet wird, was die Berechnung des gesamten Produktspektrums ermöglicht. So konnte beobachtet werden, dass alle verschiedenen Kettenlängen zwischen  $C_2$  und  $C_{20}$  ein Maximum in der Wahrscheinlichkeit des Kettenwachstums bei unterschiedlichen  $\alpha$  Werten durchlaufen (siehe Abbildung 19) [73,74]. Durch Untersuchungen konnte laut Literaturangaben herausgefunden werden, dass sich der typische Bereich von  $\alpha$  für Ru bei 0,85-0,95, im Fall von Fe bei 0,70-0,80 und für Co im Bereich von 0,50-0,70 erstreckt [73,74]. Für die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  konnte eine Abnahme bei steigenden Reaktionstemperaturen verzeichnet werden [73]. Für das schrittweise Wachstum ist außerdem eine mathematische Beziehung heranzuziehen:

$$\log\left(\frac{W_n}{n}\right) = n \log \alpha + C \quad (10)$$

In diesem Zusammenhang wurde  $W_n$  als die Masse der Fraktion der Kohlenwasserstoffspezies mit der Nummer  $n$  zugeordnet, wobei  $C$  als eine Konstante angesehen wurde. Aus der Formel (10) werden durch die Auftragung von  $\log\left(\frac{W_n}{n}\right)$  gegen  $n$  die Werte für  $\alpha$  erhalten. Daraus resultierend wurde für die Kohlenstoffzahl  $C_3$  bis  $C_{12}$  ein linearer Verlauf für  $\alpha$  gefunden. Oberhalb von  $C_{12}$  wurde des Weiteren nochmal ein linearer Verlauf aufgrund von Wachsbildung festgestellt, welcher in der Literatur als doppelter Alpha-Effekt oder  $\alpha^2$ -Effekt bezeichnet wird. Dieser Effekt wurde vor allem bei Eisen- und Kobalt-Katalysatoren beobachtet [74].

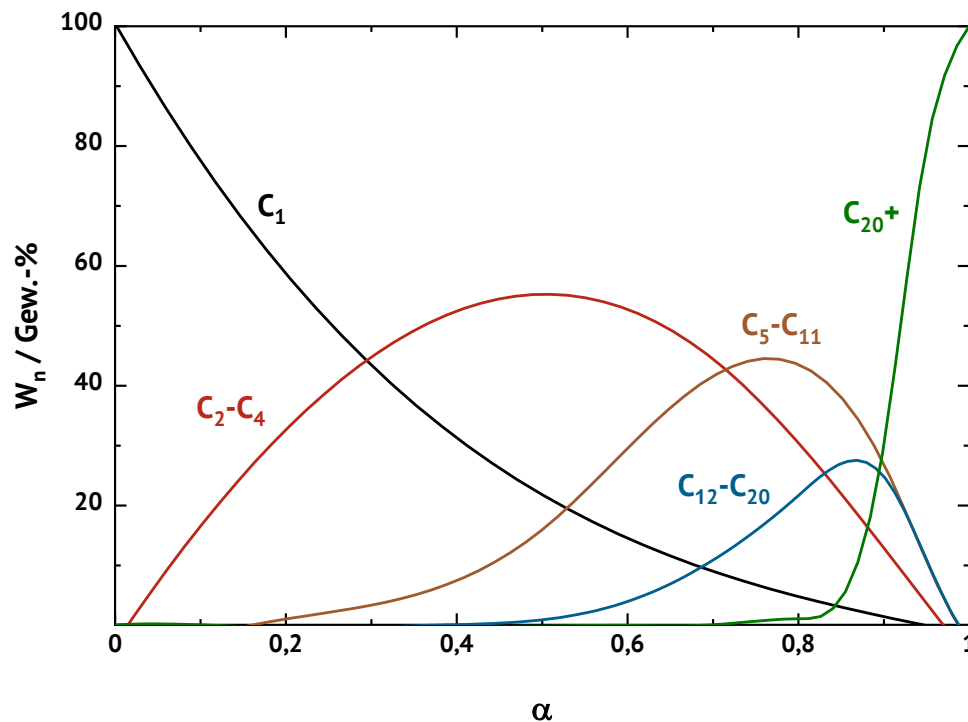


Abbildung 19: Produktverteilung von Kohlenwasserstoffen nach dem Modell von Anderson-Schulz-Flory [57,73].

### 3.5. Aktive Metalle und Promotoren

#### Nickel

Als einer der ersten Katalysatoren in der Fischer-Tropsch-Synthese wurde Nickel in der Literatur genutzt, welches 1933 als Ni-MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kieselgur-Katalysator in Oberhausen-Holten eingesetzt wurde [75,76]. Bei dem Einsatz von Nickel-Katalysatoren bei höheren Druckverhältnissen wurde eine Tendenz zur Bildung von Nickelcarbonyl beobachtet, was einen Abbruch der Fischer-Tropsch-Kettenreaktion zur Folge hatte [75–77]. Aufgrund dieses Verhaltens wurde Nickel als sehr geeigneter Katalysator für die Methanisierung charakterisiert, wurde aber nicht mehr in der kommerziellen Fischer-Tropsch-Synthese eingesetzt [75–77]. Zusätzlich können als weiterer Grund für den geringen Einsatz in der Katalyse toxikologische Bedenken angeführt werden. Außerdem können in der Literatur viele Beispiele von Erprobungen mit verschiedenen Trägermaterialien, wie TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> gefunden werden [76]. Die interessantesten Ergebnisse konnten mit Fe-Ni- und Ni-

Fe-intermetallischen Legierungen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{TiO}_2$ -,  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Trägern erzeugt werden. Es konnte gezeigt werden, dass diese Materialien bei 260 °C  $\text{H}_2/\text{CO} = 1$  mit steigendem Druck (1-15 bar) eine steigende Selektivität für Ethen und  $\text{C}_5+$ -Kohlenwasserstoffe aufweisen, welche die des Methans stark übersteigt [76,78,79].

## Eisen

Für die Fischer-Tropsch-Synthese wurde bei Eisen eine große Aktivität festgestellt. Allerdings wird bei Eisen ein Promotor benötigt, da die resultierenden Aktivitäten und Stabilitäten nicht hoch genug sind und die Katalysatoren somit nur über kurze Standzeiten verfügen. Zu dem Zweck der Reduktionsstabilität wurde Kupfer und für die strukturelle Stabilität  $\text{SiO}_2$  sowie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingesetzt [77]. Alkalimetalle wie beispielweise Kalium (0,5-0,7 Gew.-%) werden zur Unterdrückung der Methanisierung und Selektivitätssteigerung benötigt [80–82]. Dabei wurde dieser Effekt stärker bei Kalium als bei Natrium beobachtet, wohingegen Cäsium, Rubidium und Lithium als Katalysatorgift wirken und sowohl die Fischer-Tropsch-Synthese, als auch die Wassergas-Shift-Reaktion inhibieren [68,82]. Unter Prozessbedingungen konnte mit passenden Eisenkatalysatoren von  $\text{C}_2$ -Fraktionen bis zu Paraffinwachsen ein weites Spektrum an Produkten erreicht werden [14,77]. Allerdings nimmt die Aktivität von Eisen-Katalysatoren stark durch die Bildung von Wasser in der Synthese ab, weswegen eine Entfernung des Reaktionswassers durch Gasrecycling zwingend notwendig wurde [77]. Die mit dem Eisen-Katalysator gebildeten Paraffinwachse gelten nach Literaturangaben als ein Produkt von hohem Interesse, da diese sehr gut zu hochqualitativem Diesel mittels Hydrocracken umgewandelt werden [77]. Des Weiteren dienen unverzweigte Paraffinwachse für Spezialanwendungen in der Kosmetik- und Pharmaindustrie. In der Literatur wurde als kommerzielle Anwendung für diesen Prozess ein Anlagenvorschlag von Royal Dutch Shell postuliert, welcher aus Erdgas Synthesegas und über einen Eisenkatalysator Diesel und Polymer-Vorstufen erzeugt [71,77,83]. Bei der Fischer-Tropsch-Synthese in auf Eisen basierenden Festbett-Reaktoren konnte zudem gefunden werden, dass ein kleiner Anteil an Naphthen und anderen Aromaten gebildet

wurde. Dieses Verhalten konnte nur bei Eisen beobachtet werden aber nicht bei Katalysatoren auf Kobalt- und Ruthenium-Basis [68,84]. Die Identifizierung der katalytisch aktiven Zentren wurde in der Literatur sehr stark debattiert, da der Eisen-Katalysator oft als eine Kombination aus verschiedenen Phasen, Oxiden, metallischem Eisen und Eisencarbiden vorgefunden wird [81]. Als die am meisten diskutierten aktiven Spezies können in der Literatur  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und Eisencarbide festgehalten werden [81,85,86].

## **Kobalt**

Der Kobalt-Katalysator hat die größte Bedeutung unter den Fischer-Tropsch-Katalysatoren. Laut Literaturangaben wurde Kobalt schon seit 1935, damals bei der Ruhrchemie, erfolgreich eingesetzt [77]. Anders als bei Eisen, ist bei Kobalt die katalytisch aktive Phase genauer bestimmt. Metallisches Kobalt wird in den zwei verschiedenen Phasen hcp ( $\alpha$ ) und fcc ( $\beta$ ) in den Einheitszellen beobachtet. In seiner kristallinen Form wird Kobalt hauptsächlich in der fcc ( $\beta$ ) Einheitszellenstruktur vorgefunden, welche häufig einen kleineren Durchmesser als 20 nm aufweist [81,87]. Obwohl beide Phasen, sowohl hcp ( $\alpha$ ) als auch fcc ( $\beta$ ), als katalytisch aktiv sind, wurde ein höherer Umsatz von Kohlenstoffmonoxid von Co-hcp ( $\alpha$ ) gegenüber der Co-fcc ( $\beta$ )-Einheitszellenstruktur in der Literatur gefunden [81,88]. Dieses Verhalten ist im Besonderen bei der höheren Bildung von  $\text{C}_5$ -Kohlenwasserstoffen im Vergleich zur Co-fcc ( $\beta$ )-Einheitszellenstruktur festzustellen [81,88]. Für die Verbesserung der katalytischen Performance konnte herausgefunden werden, dass Edelmetalle und Übergangsmetalloxide für Kobalt eingesetzt werden können [81,89]. Dazu wurde auf Literaturbasis der Zusammenhang formuliert, dass die Hydrieraktivität von Kohlenmonoxid in aufsteigender Reihenfolge von  $\text{Co/SiO}_2 < \text{Pt-Co/SiO}_2 < \text{Pd-Co/SiO}_2 < \text{Ru-Co/SiO}_2$  ansteigt [81,89]. Wobei in der Fischer-Tropsch-Synthese festgestellt werden konnte, dass Pt die Selektivität für Methan deutlich steigerte, wohingegen die Selektivität für  $\text{C}_5$ -Kohlenwasserstoffen deutlich abnahm [81,89]. Ruthenium und Rhenium können ebenfalls mit positiven Effekten in der Reduktion von Kobalt und der Verhinderung der Agglomeration von aktiven Kobalt-Partikeln in der Literatur gefunden

werden [81,89,90]. Ähnlich dem Eisen konnte mittels Literaturrecherche ein weites Spektrum an Trägermaterialien ausfindig gemacht werden [81]. Interessanterweise ist festzustellen, dass für Kobalt im Gegensatz zu Nickel und Ruthenium höhere Aktivität auf Silizium-Trägermaterial beobachtbar sind [68]. Zur Steigerung der Ausbeute an Mitteldestillat ( $C_{10}$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffe) wurden sogenannte „Eggshell“-Katalysatoren entwickelt, um die hohe Aktivität des Kobalts abzumindern und die weitere Reaktion zu höher molekularen Kohlenwasserstoffen aufgrund geringer Verweilzeit zu verringern [81,91]. Aufgrund von hoher Aktivität bei niedrigen Temperaturen, wurde Kobalt laut Literaturangaben eine hohe Effizienz zugestanden [81,92]. Bemerkenswerterweise wird bei Experimenten mit Kobalt-Katalysatoren eine hohe Standzeit von bis zu fünf Jahren im Vergleich zu Eisen, bei welchem diese nur sechs Monate betrug, festgestellt, was eine deutliche Effizienzsteigerung darstellt [81,93]. Auf der Produktseite ist festzuhalten, dass Kobalt-Katalysatoren allgemein eine höhere Ausbeute an langkettigen Kohlenwasserstoffen liefern [81,94]. Normalerweise läuft die Fischer-Tropsch-Reaktion mit Kobalt unter normalem Druck bei 200-300 °C ab, wobei das Hauptprodukt, neben einem kleinen Anteil von nicht linearen Mono-Methyl-verzweigten Kohlenwasserstoffen, aus linearen  $\alpha$ -Olefinen besteht. Bei höheren Druckverhältnissen wurde im Fall des Kobalts eine Verschiebung des Produktspektrums zu Alkanen beobachtet [81]. Daher können Kobalt-Katalysatoren heute hauptsächlich zur Herstellung von Paraffinwachsen aus Erdgas eingesetzt werden, welche anschließend einem Hydrocracking mit Zeolithen unterzogen werden. Durch die so erhaltenen Crackprodukte können Selektivitäten von bis zu 80 % für die Diesel Kraftstofffraktion aus dem Fischer-Tropsch-Prozess erreicht werden [77].

## Ruthenium

Ruthenium wird als einer der aktivsten Fischer-Tropsch-Katalysatoren in der Literatur identifiziert [77,95]. Hierbei wurde herausgefunden, dass es Ruthenium-Katalysatoren unter hohen Druckverhältnissen (101-103 bar) und niedrigen Temperaturen (ca. 120-130 °C) möglich machen, Polymethylene mit Molekulargewichten von bis zu 10000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  zu

erhalten [14,77] Dabei ist zu beobachten, dass die Fischer-Tropsch-Synthese mit Ruthenium einen der saubersten Kettenwachstumsprozesse zeigt, keine Promotoren benötigt und ein vergleichsweise einfaches System für die Katalyse darstellt. Aufgrund des hohen Preises von Ruthenium und dem stark limitierten Vorkommen, konnte das Metall bisher jedoch nur im Labormaßstab eingesetzt werden [68,77,93].

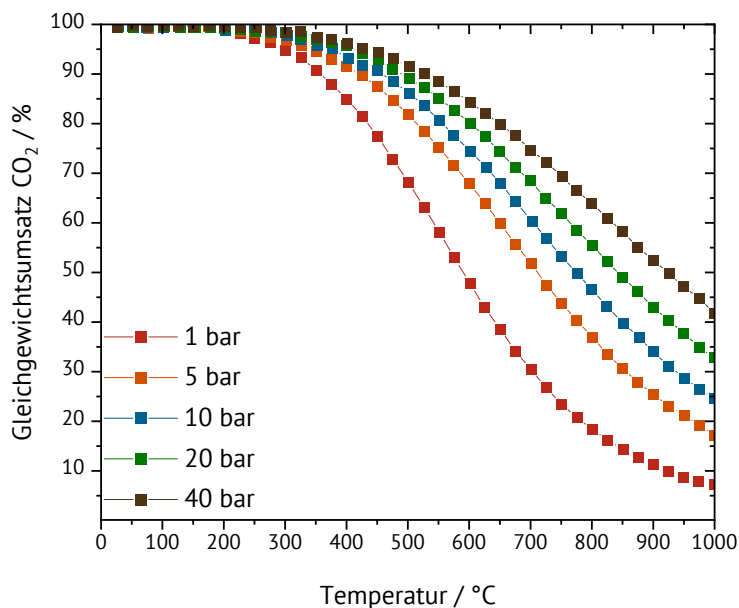
### 3.6. Methanisierung

Die CO<sub>2</sub>-Methanisierung wurde von Paul Sabatier und Jean-Baptiste Senderens im Jahre 1902 entdeckt. Zu dieser Zeit konnte der Reaktion nur der Wert der CO<sub>2</sub>-Reduktion im Erdgas zur Erhöhung des Brennwertes zugemessen werden [4,9]. Für die CO<sub>2</sub>-Methanisierungsreaktion wurde folgende Nettoformel gefunden:



Es wird eine deutliche Exothermie der Reaktion beobachtet. Dadurch muss bei einer Methanisierung eine niedrige Reaktionstemperatur gewählt werden. Anders als bei der Reverse Wassergas-Shift-Reaktion handelt es sich um eine nicht volumenkonstante Reaktion, wodurch nach dem Prinzip von Le Châtelier der Druck einen signifikanten Einfluss hat (siehe Abbildung 20).





**Abbildung 20 : Gleichgewichtsumsatz für eine Reaktion von Kohlenstoffdioxid zu Methan mit einer Zusammensetzung von  $H_2:CO_2 = 4:1$ .**

Der aktuell am häufigsten diskutierte Mechanismus wurde als eine Kombination aus Reverse Wassergas-Shift-Reaktion (siehe Formel (12)) und Fischer-Tropsch-Synthese (siehe Formel

(13)) beschrieben. Hierbei ist festzustellen, dass die Kohlenstoffmonoxidbildung aufgrund ihres endothermen Charakters bei höheren Temperaturen bevorzugt abläuft, wohingegen die Fischer-Tropsch-Synthese niedriger Temperaturen bedarf [4,9].



Des Weiteren wurde in Experimenten beobachtet, dass  $CO_2$  gebildet wird, wenn Wasser nicht schnell genug abgeführt wird, weil das Kohlenstoffmonoxid mit dem Reaktionswasser zurückreagiert (siehe Formel (14)) [4,9,14].



Kohlenstoffdioxid wird als sehr stabiles Molekül nur sehr schlecht zur Reaktion gebracht, da die Spaltung der C=O Doppelbindung sowohl enthalpisch als auch entropisch nicht begünstigt ist [9,96]. Selbst bei einer Reaktionstemperatur von 2000 °C wird ohne Katalysator nur eine zweiprozentige Dissoziation in Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff beobachtet [9,97]. Daher werden in der Literatur viele Beispiele für Ru-, Rh- und Co-basierte Katalysatoren beschrieben, welche auf verschiedenen oxidischen Trägermaterialien ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ ) intensiv für die  $\text{CO}_2$ -Hydrierung untersucht wurden [9,96,98,99]. Dabei konnte für die katalytische Aktivität in der Methanisierungsreaktion mit  $\text{CO}_2$  folgende Reihenfolge nach Literaturangaben gefunden werden:  $\text{Ru} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Mo}$  [9,100]. Weiterhin konnte im Bezug auf die Trägermaterialien herausgefunden werden, dass diese für die Aktivität der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung folgendermaßen nach Effizienz geordnet werden können:  $\text{CeO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{MgO}$  [9,101]. Nickel-Katalysatoren wurden aber aufgrund ihres vergleichsweise niedrigen Preises am häufigsten in der Literatur untersucht und somit Ruthenium-basierten Systemen vorgezogen [9,76,101]. Bei Nickel wird eine starke Bindung von CO und  $\text{CO}_2$  festgestellt, welche von Ruthenium sogar noch übertroffen wird, was die Aktivität der beiden Metalle für die Katalyse erklären würde [101]. Daraus und aus FTIR-Messungen resultierend konnten Literaturangaben zufolge mechanistische Überlegungen angestellt werden, welche alle in Zusammenhang mit der Bildung der Nickel-Carbonyl-Spezies  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  stehen [9,101–103].

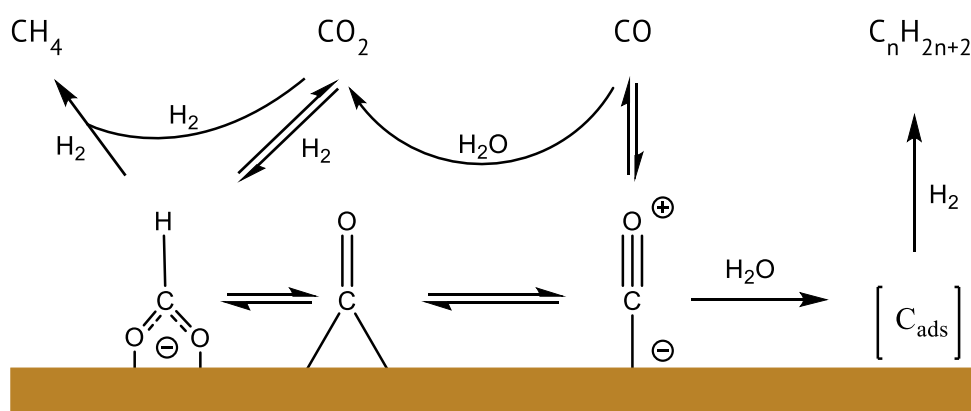


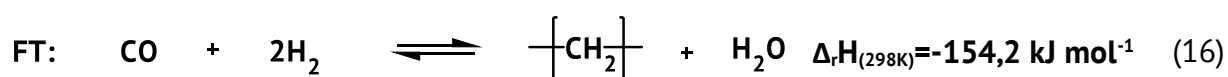
Abbildung 21: Postuliertes Reaktionsschema für die  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Hydrierung am  $\text{Ni/ZrO}_2$  Katalysator [101,103].

Es wurde beobachtet, dass sich CO und CO<sub>2</sub> an der Nickeloberfläche anlagern, was erst zu einem Mechanismus beruhend auf ZrO<sub>2</sub> führte (siehe Abbildung 21) und dann später durch Beobachtungen auf einem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nickel Katalysator verfeinert wurden (siehe Abbildung 21) [101,103,104].

Ähnliche mechanistische Überlegungen konnten für Ruthenium angestellt werden [101]. Auf Ruthenium und Titanoxid basierende Katalysatoren können in der Literatur für den Einsatz im von der NASA entwickelten in-situ resource utilization processor (ISRU) postuliert werden, welcher für zukünftige Weltraummissionen dienen soll [101]. Wohingegen Nickel-Methanisierungskatalysatoren bei der Entwicklung von Anlagen im Rahmen des Recyclings von irdischem CO<sub>2</sub> und der Erzeugung von Erdgas-ähnlichen Erzeugnissen beobachtet werden können [9,76,101].

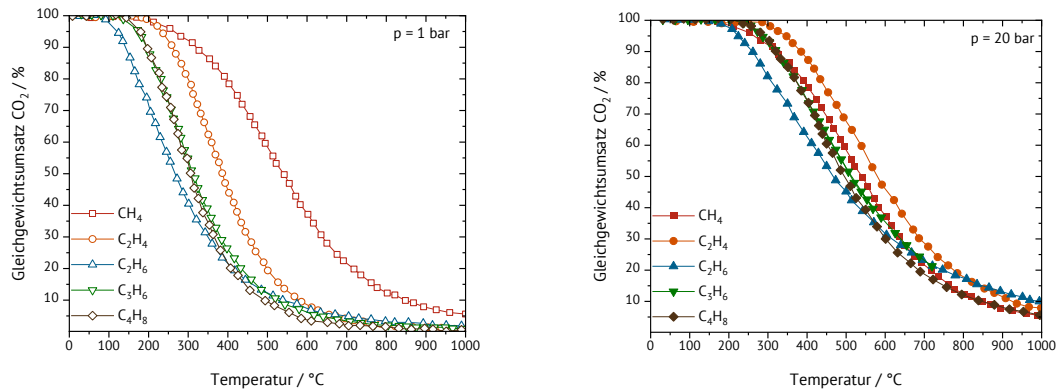
### 3.7. CO<sub>2</sub>-Fischer-Tropsch-Synthese

Die direkte CO<sub>2</sub>-Fischer-Tropsch-Synthese wurde auf die Kombination der im Kapitel 3.4.1 erwähnten Reverse Wassergas-Shift-Reaktion (siehe Formel (15)) und der im Kapitel 3.4.2 aufgeführten Fischer-Tropsch-Synthese (siehe Formel (16)) zurückgeführt.



Dabei wird die endotherme Reverse Wassergas-Shift-Reaktion als Zwischenschritt angesehen, wohingegen die darauffolgende Fischer-Tropsch-Synthese eine deutliche Exothermie aufweist. Dadurch muss bei einer CO<sub>2</sub>-Fischer-Tropsch-Synthese ein Mittelmaß zwischen einer hohen Reaktionstemperatur, welche die Reverse Wassergas-Shift-Reaktion bevorzugt und einer niedrigen Reaktionstemperatur, welche die Fischer-Tropsch-Synthese bevorzugt, gefunden werden. Eine signifikante Beeinflussung der Reaktion mittels Druckerhöhung wird durch nicht volumenkonstante Fischer-Tropsch-Synthesen ermöglicht. So ist etwa schon ein erheblicher Einfluss durch die Erhöhung auf 20 bar

Reaktionsdruck (siehe Abbildung 22) und somit eine Verschiebung des Gleichgewichtsumsatzes zu niedrigeren Temperaturen in der Katalyse bei gleichbleibendem Umsatz zu beobachten.

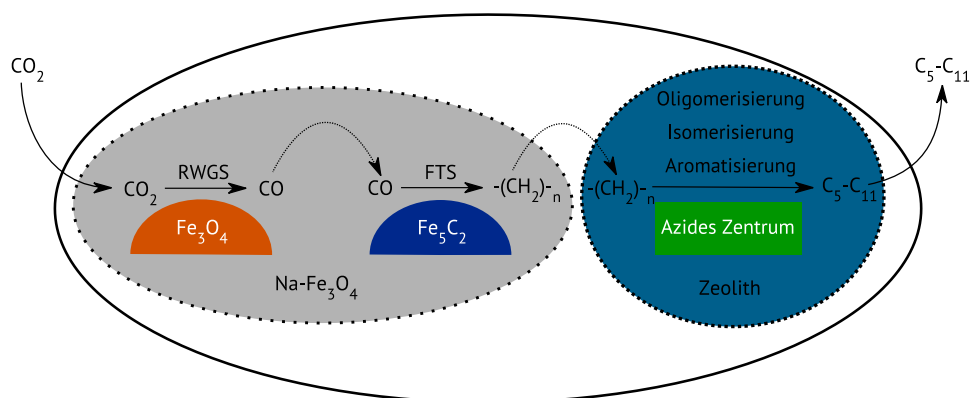


**Abbildung 22: Gleichgewichtsumsatz mit verschiedenen Produkten für die  $\text{CO}_2$ -Fischer-Tropsch-Synthese mit einer Zusammensetzung von  $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$  bei 1 bar und 20 bar.**

Die benötigten Katalysatoren werden in der Literatur deswegen als bifunktionale Katalysatoren beschrieben, da sowohl katalytische Aktivität für die Reverse Wassergas-Shift-Reaktion als auch genügend Aktivität für das Fischer-Tropsch-Kettenwachstum vorliegen müssen [57]. Zudem ist nach Literaturangaben der Zusammenhang zu finden, dass aufgrund der langsameren  $\text{CO}_2$ -Adsorption an der Katalysatoroberfläche, ein höherer Grad der Hydrierung von  $\text{CO}_2$  auftritt. Daraus resultierend wird eine höhere Methanbildung bei dieser Reaktion festgestellt [57,80].

## Eisen

Ähnlich wie in der Kohlenstoffmonoxid-basierten Fischer-Tropsch-Synthese (siehe Kapitel 3.4.2) wurde der Eisen-Katalysator in der  $\text{CO}_2$ -Fischer-Tropsch-Synthese aufgrund seiner hervorragenden Fähigkeiten in der Reverse Wassergas-Shift-Reaktion, wie auch der Fischer-Tropsch-Synthese eingesetzt.



**Abbildung 23:** Reaktionsschema für die Herstellung von Kohlenwasserstoffen im Kraftstoffbereich aus  $\text{CO}_2$  [57,109].

Zudem wird Eisen aufgrund seiner Fähigkeit hohe Ausbeuten an Olefinen zu erzeugen, bevorzugt eingesetzt [57,105]. Allerdings wurde, wie auch schon in Kapitel 3.4.2 bei Katalysatoren ohne Promotoren beschrieben, eine schnelle Desaktivierung durch Verkokung und die Bildung von hohen ungewollten Methananteilen beobachtet [57,61,105]. Als Promotoren wurden auch hier wieder die Alkalimetalle Na, K und Cs getestet. Dabei konnte, Literaturangaben zufolge, herausgefunden werden, dass ein Kaliumgehalt von 0,5-1 Gew.-% am geeignetsten war um die Aktivität und Selektivität sowie die Möglichkeit zur C-C Bindungsknüpfung zu erhöhen. Diese Ergebnisse konnten auf eine Erhöhung der Ausbeuten in der  $\text{C}_2-\text{C}_4$  Fraktion angewendet werden [57,106–108]. Mit Natrium als Promotor und Zeolith HZSM-5 als Co-Katalysator ist der Shift zu Produkten mit höherer Oktanzahl gelungen und ein weites Feld an Oligomerisations-, Aromatisierungs- und Isomerisierungsreaktionen auf der Basis von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{C}_5-\text{C}_{11}$  Kohlenwasserstoffen konnte erreicht werden [57,109]. In diesem System konnte beobachtet werden, dass die Reverse Wassergas-Shift-Reaktion an  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  stattfand und das so gewonnene Kohlenmonoxid an

Eisencarbid-Spezies (siehe Abbildung 23) weiter zu  $\alpha$ -Olefinen umgesetzt werden konnte. Im Anschluss konnten die gebildeten  $\alpha$ -Olefine mittels saurem ZSM-5 weiter zu längerkettigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden [57,109].

## Kobalt

Im Gegensatz zu Eisen konnte nach Literaturangaben herausgefunden werden, dass Kobalt der ideale Katalysator für schwere Kohlenwasserstoffe sei und sich ein höheres Potential zu längerem Kettenwachstum abzeichnet. Bei diesem Verhalten konnte zusätzlich eine substanzielle Reduktion und Inaktivierung der Wassergas-Shift-Reaktion herausgefunden werden. Allerdings wurde zudem beobachtet, dass sich Kobalt-Katalysatoren mechanistisch eher wie Methanisierungskatalysatoren (siehe 3.6) verhalten als Eisen-basierte Fischer-Tropsch-Katalysatoren. Dies würde zu einer signifikant anderen Produktverteilung führen [57,105,110,111]. Als weitere Erkenntnis zeigte sich, dass Kobalt mit  $\text{CO}_2$  ein ganz anderes Verhalten als mit Kohlenstoffmonoxid aufweist und die größte Ausbeute stets Methan liefert, gefolgt von kleinen  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$  Fraktionen, welche sich auf  $\text{Co/SiO}_2$ - und  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren ausbilden konnten [57,111–114]. In der Folge ist nach Literaturangaben festzustellen, dass dieses Methanisierungsverhalten mit dem Zusatz von Edelmetall-Promotoren wie Pt und Ru auch im Fall der  $\text{CO}_2$ -Umsetzung zu  $\text{C}_5$ +-Kohlenwasserstoffen verschoben sowie die Verminderung des Methananteils erreicht wird [57,115]. Ähnliche Promotoreffekte konnten ebenfalls mit K- und Na-Promotoren erreicht werden. Diese führten zu der Annahme, dass ähnlich wie im Fall von Eisen,  $\text{Co}_2\text{C}$ -Carbide eine Rolle in der Methanselektivität einnimmt [57,116]. Kobalt-Carbiden ist des Weiteren eine Rolle bei der Erklärung für die Ausbildung von Alkoholen in der Fischer-Tropsch-Synthese zuzuweisen. In diesem Kontext konnte mit  $\text{CoO}$  noch eine weitere wichtige Spezies für die potentielle Verminderung des Methans im Kobalt-Katalysator identifiziert werden, welche ebenfalls aus metallischem Kobalt bei der Behandlung mit  $\text{CO}$ -haltigen Gemischen entsteht [57,117].

## **Kobalt-Eisen-Katalysatoren**

Unter den bimetallischen Katalysatoren wurde bei der Kombination aus Co-Fe ebenfalls eine Aktivität für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung festgestellt, welche jene der Methanisierung überstieg. Es konnte gezeigt werden, dass kleine Mengen Co mit Fe-Katalysator vermischt, sowie 50:50 Mischungen zu verbesserten Selektivitäten im Bereich der C<sub>2</sub>+-Kohlenwasserstoffe führen konnten. Ebenfalls konnten mit der Einführung von Na- und K-Promotoren kleine Mengen von höheren Kohlenwasserstoffen erhalten werden, welche allerdings im Vergleich zur Methanselektivität als zu gering eingestuft werden konnten [57,118–120].

### 3 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit war es Heusler-Legierungen zu erhalten und diese in eine für die Katalyse nutzbare Form zu überführen, um damit das katalytische Potential der Legierungen zu überprüfen. Dadurch sollten neue Katalysatoren für zukünftige  $\text{CO}_2$ -Fischer-Tropsch-Forschung untersucht werden, da diese (siehe Abbildung 24) einen breiteren Zugang zu Raffinerieprodukten, Wachsen, Alkanen und Alkenen liefern können als die  $\text{CO}_2$ -intensiven klassischen Routen über den Steamcracker. Dazu sollte in dieser Arbeit untersucht werden, welche niedermolekularen Produktfraktionen im Rahmen eines Katalysator Screenings erhalten werden können. Dabei war es die Zielsetzung, die Metallkombinationen zu iterieren und einen groben Überblick über die Produktverteilung anhand der häufigsten Produkte sowie der C4- und C4+-Fraktion zu geben.

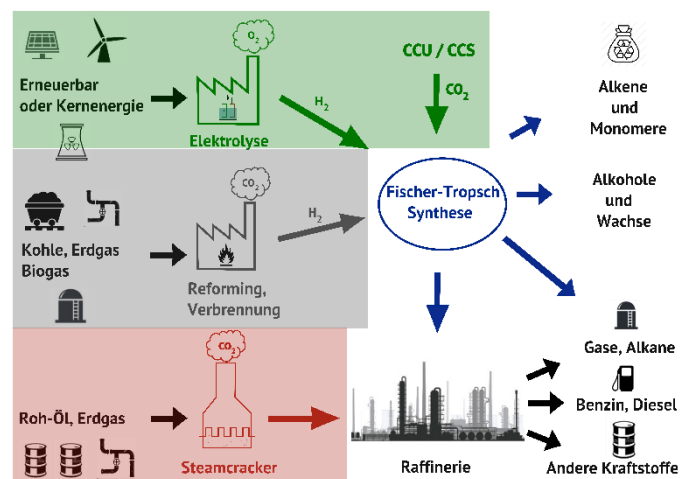


Abbildung 24: Schema der Erzeugung von chemischen Produkten mittels „grüner“ und konventioneller Herstellungsweise durch Fischer-Tropsch-Synthese, im Vergleich zur klassischen Herstellungsweise aus Roh-Öl und Erdgas.

### 4 Experimenteller Teil

Diese Arbeit beschränkt sich hauptsächlich auf zwei Grundtypen der Heusler-Herstellung. Dabei wird kurz auf die chemische Herstellung mittels Co-Imprägnierung (siehe Kapitel 3.1) eingegangen und im Anschluss auf die metallische Herstellung der Materialien. Die metallischen Katalysatoren werden im Anschluss physikalischen Behandlungen und Charakterisierungen unterzogen, um sie für die  $\text{CO}_2$ -Fischer-Tropsch-Katalyse einsetzbar zu machen.



## 4.1 Herstellung der Heusler-Legierungen

Die in dieser Arbeit erstellten Katalysatoren werden einer spezifischen Nomenklatur untergeordnet. Im nachfolgenden Schema wird diese Nomenklatur dargestellt:

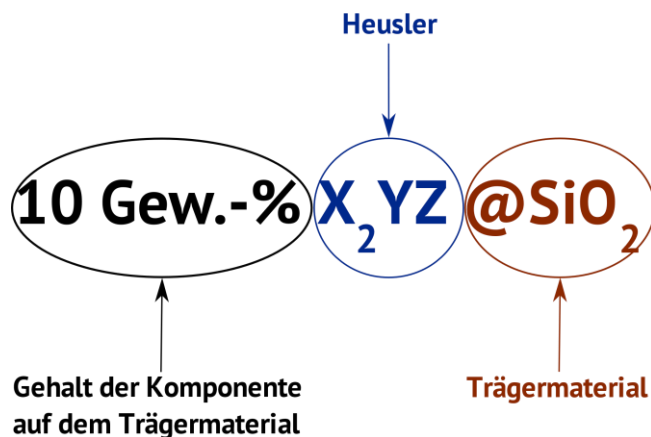


Abbildung 25: Schema der Katalysator-Nomenklatur in dieser Arbeit.

In diesem Beispiel (siehe Abbildung 25) macht das Trägermaterial 90 Gew.-% der Probe aus, wohingegen 10 Gew.-% auf die Summe der Elemente des Aktivmaterials entfallen.

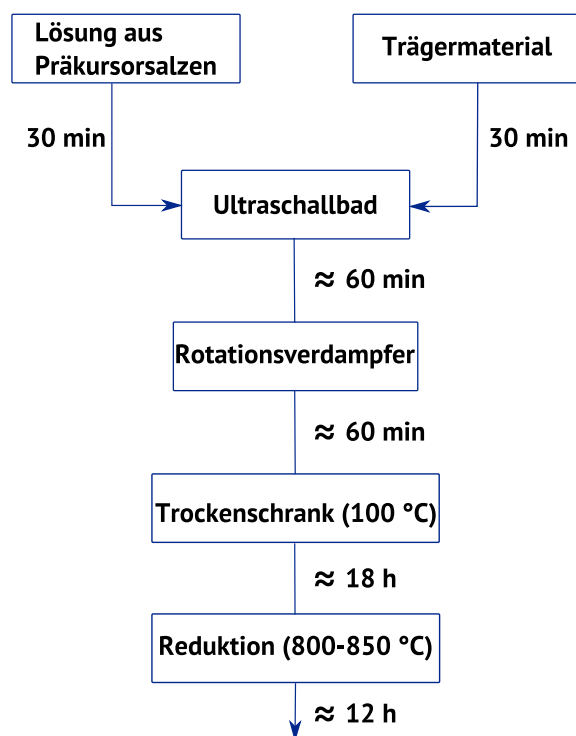
Für den Prozess der Co-Imprägnierung wurden die Massen ( $m$ ) der Präkursor ( $k$ ) nach Gleichung (17) für den Heusler-Gehalt ( $w$ ) hergestellt:

$$m_{\text{Präkursor},k} = \left( \frac{w_{\text{Heusler}}}{1 - w_{\text{Heusler}}} \right) \frac{m_{\text{Träger}} \cdot M_{\text{Präkursor},k}}{\sum (M_{\text{Element},i} \cdot v_{\text{Heusler},i}) \cdot v_{\text{EP},k}} \quad (17)$$

Die Formel beinhaltet sowohl die molare Masse ( $M$ ) des jeweiligen Präkursors ( $i$ ), wie auch die jeweiligen Stöchiometriefaktoren ( $v$ ) des spezifischen Elements im Präkursor ( $v_{\text{EP},k}$ ) sowie die Summe der molaren Massen aller für den Heusler benötigten Komponenten ( $i$ ) und deren passende Stöchiometrie im Heusler [121].

### 4.1.1 Herstellungsweise über Co-Imprägnierung

Die Synthese der Co-imprägnierten Materialien orientierte sich an den Arbeiten von Wang *et al.* [122] und Malter *et al.* [121].



**Abbildung 26: Schema der Arbeitsschritte für die Co-Imprägnierung [121].**

In einen 250 ml Rundkolben wurden 2 g Trägermaterial (siehe Tabelle 1) vorgelegt und in 100 ml Methanol im Ultraschallbad für 30 min suspendiert. Parallel dazu wurden die Präkursor-Salze in der jeweils passenden Stöchiometrie ( $X_2YZ$ ) eingewogen und in einem Becherglas ebenfalls in Methanol gelöst. Exemplarisch wurde hier die Zusammensetzung des 10 Gew.-%  $\text{Cu}_2\text{NiSn@SiO}_2$  angeführt. Hierbei können exemplarisch 1,4 mmol (0,34 g) Kupfer(II)-nitrat Pentahemihydrat, 0,73 mmol (0,21 g) Nickel(II)-nitrat Hexahydrat und 0,73 mmol (0,16 g) Zinn(II)-chlorid Dihydrat angegeben werden.

**Tabelle 1: Trägermaterialien für die Heusler-Synthese.**

Bezeichnung	Trägermaterial
$\text{SiO}_2$	Pyrogenes Siliziumdioxid 7 nm
H-CHA	Saurer Zeolith SSZ-13 (BASF)
Cu-CHA	Kupfer-Zeolith SSZ-13 (BASF)
H-BEA	Saurer Zeolith BETA (BASF)
Cu-BEA	Kupfer-Zeolith BETA (BASF)
Sn-BEA	Zinn-Zeolith BETA (BASF)

Die Lösung und die Suspension wurden miteinander vereinigt und für 60 min in das Ultraschallbad gegeben. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel destillativ bei 50–60 °C (im Vakuum des Rotationsverdampfer) entfernt. Der so erhaltene Feststoff wurde über Nacht (18 h) bei Raumtemperatur getrocknet. Danach wurde der Feststoff bei 850 °C in einem Stickstoff- und Wasserstoffstrom mit einem Mischverhältnis von 1:1 ( $\dot{V}_{\text{Gesamt}} = 200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ) für 12 h reduziert.

#### 4.1.2 Heusler mittels thermischem Metallsinterprozess

Für die Herstellungsweise der Heusler mittels thermischem Sintern wurde ein molares Verhältnis von 2:1:1 der Metalle für  $X_2YZ$  vorgegeben und unter Zuhilfenahme des Tabellenkalkulationsprogramms Microsoft Excel die gewünschte Menge des Metallpulvers approximiert [123]. Dieser Vorgang wird exemplarisch an der Legierung  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$  dargestellt. Die grundlegende Idee dieser Methode zur Erzeugung bimetallischer Legierungen wurde auf die Arbeit von Marzun *et al.* zurückgeführt [124].



Abbildung 27: Schema der Arbeitsschritte für den thermischen Metallsinterprozess.

Es wurden 39,41 mmol (2,50 g) gepulvertes Kupfer sowie 19,70 mmol (1,15 g) gepulvertes Nickel und 19,70 mmol (2,34 g) gepulvertes Zinn zusammengegeben und anschließend mittels Mörser homogenisiert. Das so erhaltene Metallgemisch wurde in eine KBr-Press

gegeben und mit  $> 12 \text{ t}$  ( $> 320 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-1}$ ) zu einer stabilen Münze verdichtet (siehe Abbildung 27). Die so erhaltene Münze wurde anschließend in der Reduktionsapparatur bei  $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$  in einem Stickstoff- und Wasserstoffstrom mit einem Mischverhältnis von 1:1 ( $\dot{V}_{\text{Gesamt}} = 200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ) für 12 h thermisch behandelt und zum Legieren mittels thermischem Sintern gebracht. Die so erhaltenen Materialien konnten dann, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, weiterverarbeitet werden.

### 4.1.3 Reduktionsapparatur

Die für alle Experimente eingesetzte Reduktionsapparatur wurde in der Arbeitsgruppe entwickelt und gebaut. Hierbei handelt es sich um ein redundant ausgelegtes System, welches getrennt voneinander betrieben, aber sonst baugleich erstellt wurde (siehe Abbildung 28). Daher wird im Folgenden der Aufbau einer Station exemplarisch beschrieben, welche im Kernstück über einen 30 cm langen Röhrenofen der Firma Carbolite Gero mit einer durchgehenden Bohrung für die Reaktoren von 3,8 cm verfügt. Der Ofen konnte maximal bis auf  $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt werden und verfügt im Inneren über einen ca. 6 cm langen Bereich, in dem eine konstante Temperatur erreicht wird. Für die Reduktion oder thermische Behandlung wurde in den Ofen ein Quarzglasrohr mit einem Durchmesser von 3 cm eingesetzt, welches über eine Verjüngung zur Beladung mit Quarzglaswolle oder einer Quarzglasfritte, jeweils mit zu reduzierender Probe, verfügt. Das Quarzglasrohr wird oben und unten mit Metallverschraubungen eingeschraubt, die mit einer Viton-Dichtung gasdicht werden. Zur Kontrolle der Temperatur wird in die Schüttung, neben der Regelungskontrolle des Ofens, zusätzlich ein Pt 100-Widerstandsthermometer eingefügt, welches der Temperaturlaufzeichnung dient. Jeder Reaktor wurde über jeweils zwei unabhängig voneinander computergesteuerte Massendurchflussregler (FIRC) angesteuert. Hierbei wurde jeweils nur ein Controller über ein 4-Wege-Ventil mit einem Reaktivgas beschickt, wohingegen der zweite über das andere 4-Wege Ventil mit einem Inertgas beschickt wurde. Diese Verschaltung wurde gewählt, um keine explosiven Gemische zu erzeugen. Es ist allerdings auch möglich, nur ein Gas über die Probe zu leiten. Die Anlage wurde

grundsätzlich mit acht verschiedenen Gasen beschickt. Zum Zeitpunkt dieser Arbeit waren lediglich Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff angeschlossen.

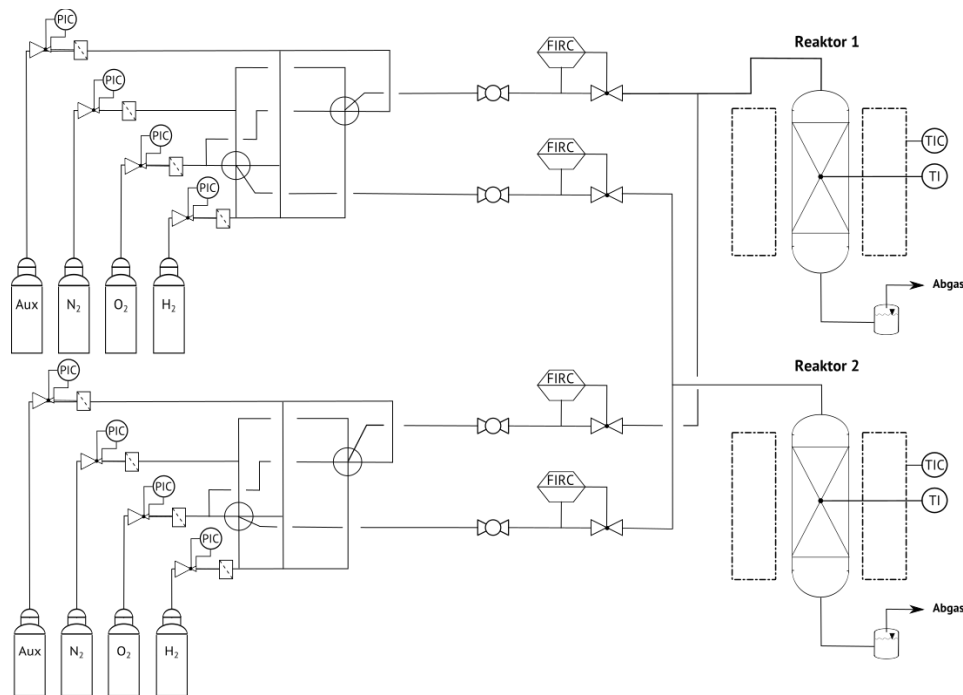


Abbildung 28: R & I -Fließbild der Reduktionsapparatur.

## 4.2 Herstellung der Katalysatoren

### 4.2.1 Nanopartikel-Erzeugung mittels pulsed laser ablation

Zur Herstellung der Nanopartikel wurde eine Heusler-Münze mittels metallischem Sintern hergestellt und eingesetzt. Diese Münze wurde in eine im Arbeitskreis 3D-gedruckte, Flowzelle eingespannt (siehe Abbildung 29) und mittels bidestilliertem Wasser durchströmt. Die Nanopartikel wurden daraufhin mit der Technik der *pulsed laser ablation in liquid* (PLAL) erzeugt und in den Vorratstank abgeführt. Dazu wurde durch ein Quarzglasfenster auf die Münze mit Hilfe eines Nd:YAG-Medium-Lasers mit einer Wellenlänge von 1064 nm, einer Leistung von 4 W und einer Wiederholungsrate von 10 Hz 6 h lang unfokussiert beschossen. In einem Versuch wurde mit Hilfe eines Nd:YAG-Medium-Lasers mit einem Verdopplereinsatz und somit einer Wellenlänge von 532 nm, einer Leistung von 3 W und einer Wiederholungsrate von 10 Hz 6 h lang fokussiert beschossen.



Abbildung 29: Aufbau der Apparatur für die Katalysatorgewinnung.

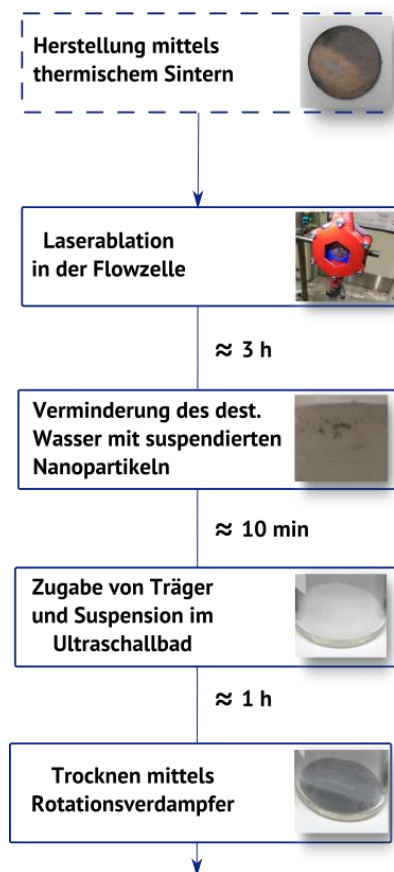


Abbildung 30: Schema der Arbeitsschritte für die Katalysatorherstellung mittels Laserablation.

## 4.2.2 Erzeugung geträgerter Katalysatoren mittels Kugelmühle

In einem ersten Schritt wurden die mittels thermischem Sintern hergestellten Heusler-Materialien für den Einsatz in der Kugelmühle im Mörser grob zerstoßen. Es wurde eine Fritsch Pulverisette 7 Kugelmühle mit 10 mm und 5 mm großen  $\text{ZrO}_2$ -Mahlkugeln eingesetzt. Das Heusler-Material wurde 10-mal mit  $800 \text{ U} \cdot \text{min}$  für jeweils 20 s, mit passenden Abkühlpausen von 90 s, gemahlen. Dabei wurden erst die 10 mm Mahl­kugeln und anschließend die 5 mm Mahl­kugeln eingesetzt. Für die Fixierung auf dem Trägermaterial wurden 5 mm große  $\text{ZrO}_2$ -Mahl­kugeln eingesetzt. Das gemahlene Heusler-Material wurde zu passenden Mengen Trägermaterial gegeben und anschließend 10-mal mit  $600 \text{ U} \cdot \text{min}$  für jeweils 20 s, mit passenden Abkühlpausen von 60 s, homogenisiert.

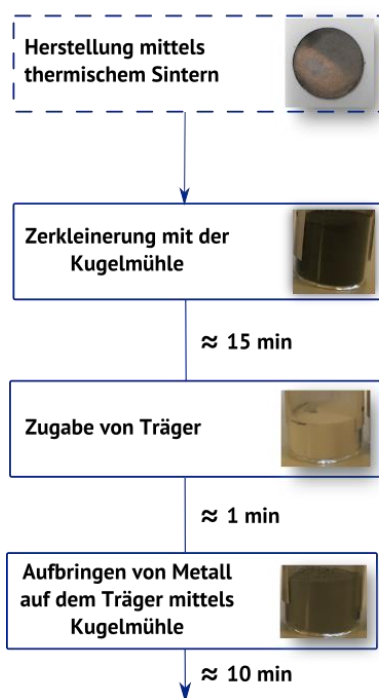


Abbildung 31: Schema der Arbeitsschritte für die Katalysatorherstellung mittels Kugelmühle.

## 4.3 $\text{CO}_2$ -Fischer-Tropsch-Synthese

Die  $\text{CO}_2$ -Fischer-Tropsch-Synthese wurde in einer Hochdruckströmungsapparatur durchgeführt, welche im Arbeitskreis gebaut wurde und für diese Arbeit umkonfiguriert wurde. Die Anlage wurde für einen Maximaldruck von 50 bar und eine maximale

Reaktortemperatur von 550 °C ausgelegt. Als Gase wurden CO<sub>2</sub>, Stickstoff und Wasserstoff in jeweils 4.0 Qualität (ungefähr 99,9998 % Reinheit) eingesetzt.

#### 4.4 Aufbau

Die Anlage wurde mittels drei Gasflaschen, die jeweils über ein Reduzierventil (siehe Abbildung 32, PIC) verfügten mit unabhängig daran angeschlossenen Massendurchflussreglern (MFC)(siehe Abbildung 32, FIRC) mit geregelterm Durchfluss ( $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ) beschickt. Vor und nach den Massendurchflussreglern (MFC) waren jeweils manuelle Sperrventile angebracht, um sicher zu stellen, dass ein Rückschlagen in die Gasflasche nicht erfolgte. Die Gase wurden im Anschluss in eine vorgeheizte Rohrleitung überführt und dort vermischt, ehe sie den Reaktor anströmen konnten. Bei dem Reaktor handelte es sich um einen Edelstahlreaktor (316L), welcher über eine Konusdichtung gasdicht gemacht wurde. Diese konnte mittels acht M10-Gewindeschrauben am Flansch mit 20 kN festgezogen

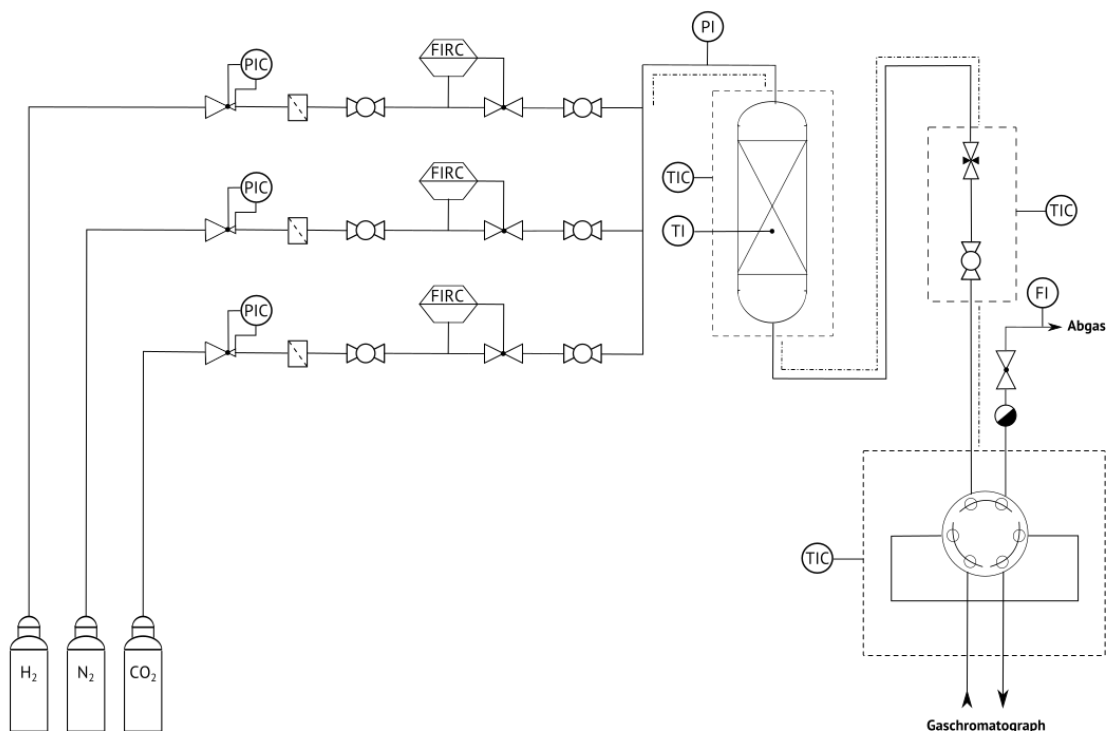


Abbildung 32: Fließbild der Mitteldruckströmungsapparatur zur CO<sub>2</sub>-Fischer-Tropsch-Synthese.



werden. Somit konnte das Durchströmen der Festbettschüttung auf der Fritte von oben sichergestellt werden. Dabei wurde sowohl die Temperatur in der Reaktorschüttung als auch im Heizmantel gemessen (siehe Abbildung 32, TI und TIC). Hinter dem Reaktor konnte mittels zweier Nadelventile und eines Sperrventils der Reaktionsdruck eingestellt werden, welcher vor dem Reaktor angezeigt wurde (siehe Abbildung 32, PI). Die Reaktionsabgase werden in das 6-Wegeventil geleitet, welches wie die Rohrleitung und die Ventile beheizt wurde. In der normalen Stellung werden die Gase direkt in den Abgasstrom über eine Kühlfalle geleitet. Wurde eine Messung durchgeführt, schaltete das Ventil für 30 s auf einen geöffneten Zustand, so dass der Abgasstrom durch die Proben Schleife geführt wurde, aus dem der Gaschromatograph die Probe ziehen konnte. Hinter dem 6-Wegeventil befand sich ein Durchflussmesser (siehe Abbildung 32, FI), auf welchem die Durchflüsse im Abgasstrom angezeigt wurden.

#### **4.4.1 Versuchsdurchführung**

Zur Vermeidung von Druckverlusten und zur Sicherstellung der Einheitlichkeit, wurden die Katalysatoren ohne Zusätze pelletiert. Dabei wurden die Katalysatoren für 10 min gepresst ( $150 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ ), gemörsert und im Anschluss auf eine Korngröße von Leerzeichen: 250–355  $\mu\text{m}$  ausgesiebt. Für die Katalyse wurden 500 mg Katalysator eingesetzt, welcher im Vorfeld einer Entfernung der Oberflächenoxide unterzogen wurde. Dazu wurden die Katalysatoren im Reaktor auf 350 °C für mindestens 2 h aufgeheizt und dabei mit einem Stickstoff- (99,999 Vol.-%) und Wasserstoffstrom (99,999 Vol.-%) im Verhältnis  $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 4 : 1$  mit einer Flussrate von  $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  bei 4 bar überströmt. Im Anschluss wurde der Reaktor auf die Reaktionstemperatur eingestellt und auf reinen Wasserstoff zum Spülen umgeschaltet. Im Anschluss wurde unter Zuhilfenahme der Doppelnadelventile der Druck eingestellt. Sobald der richtige Druck vorherrschte, wurde der Wasserstofffluss zurückgenommen und Kohlendioxid (99,7 Vol.-%) hinzugemischt. Bei jedem Katalysator wurden Messungen im Bereich von 300–450 °C in 50 °C-Schritten durchgeführt. Die Messungen

dauerten etwa 7 h und es wurde zwischen den Messungen im Wasserstoff- / Stickstoffstrom der Katalysator bei 350 °C regeneriert. Die 350 °C-Messungen hingegen wurden zur Überprüfung der Stabilität des Katalysators für 24 h durchgeführt.

#### 4.4.2 Analytik

Die Gasphasenanalyse der Produkte aus der Mitteldruck-Strömungsapparatur wurde mittels Gaschromatographen (GC) der Firma Agilent Technology (ehem. Hewlett Packard) der Serie 6890 durchgeführt, welche über das Programm ChemStation B 03.04. angesteuert wurde. Hierzu wurde das Gasgemisch nach Durchlaufen der GC-Säule als erstes in den Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) geleitet und anschließend im gekoppelten Flammenionisationsdetektor (FID) untersucht. Dabei wurde der Wärmeleitfähigkeitsdetektor hauptsächlich zur Detektion von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid eingesetzt. Die restlichen gasförmigen Komponenten wurden mittels Flammenionisationsdetektor (FID) untersucht. Dabei wurden die Parameter in Tabelle 2 aufgeführt.

**Tabelle 2: Betriebsparameter der HP 6890 an der Mitteldruckanlage.**

Säule	Agilent: HP-PLOT/Q, Länge 30 m Innendurchmesser: 0,535 mm, Filmdicke: 40 µm
Beschichtung	Polystyrol-Divinylbenzol
Trärgas	Wasserstoff
Injektor	Temperatur: 280 °C Split-Verhältnis: 4:1
Betriebsdruck	1,6 bar als konstanter Säulenvordruck
Temperaturprogramm	45 °C für 2 min Haltephase 45 °C → 270 °C, mit einer Rampe: 10 K · min <sup>-1</sup> 270 °C für 20,5 min Haltephase
Parameter des WLD	Detektortemperatur: 270 °C Referenzgasstrom: 25 ml · min <sup>-1</sup> Wasserstoffstrom
Parameter des FID	Detektortemperatur: 270 °C

---

Luftstrom: 450 ml · min<sup>-1</sup>

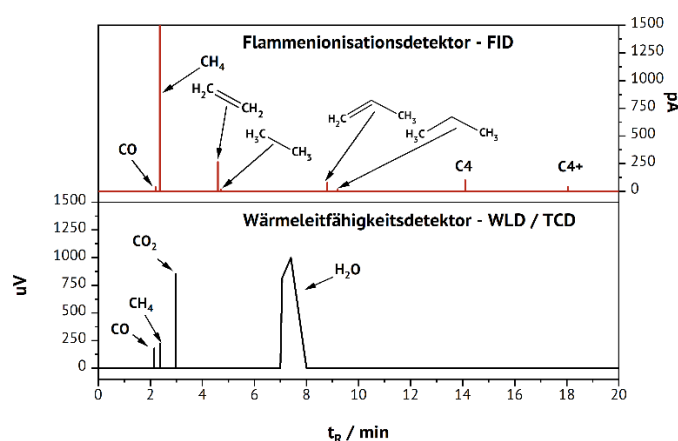
Wasserstoffstrom: 25 ml · min<sup>-1</sup>

Make-Up: 25 ml · min<sup>-1</sup> Stickstoffstrom

---

### 4.4.3 Auswertung der Analytik

Zur Detektion der einzelnen Komponenten des entstandenen Produktgemisches wurden sowohl die Flächen des WLDs als auch die des FIDs aufgezeichnet und den entsprechenden Molekülen zugeordnet (siehe Abbildung 33). Zum Nachweis der Verbindung wurde eine Einzeleinspritzung sowie eine Abschätzung aus bekannten Daten angewendet.



**Abbildung 33: Chromatogramme des Flammenionisationsdetektors (FID) und Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD / TCD) mit der Zuordnung der in vorliegender Arbeit gefundenen Produkte.**

Die so gewonnenen Flächen  $A_i$  wurden nach der Methode von W. A. Dietz mit den passenden Korrekturfaktoren  $K_i$  korrigiert, um die Flächen  $A_{i,k}$  (siehe Formel (18)) zu erhalten [125]. Nicht vorhandene Korrekturfaktoren können über die Methode der Effective Carbon Number (ECN) generiert werden [126].

$$A_{i,k} = K_i \cdot A_i \quad (18)$$

Um eine Vergleichbarkeit zwischen den Flächen der beiden Detektoren herzustellen, wurden die Mengen, die durch beide Detektoren laufen, als gleich angenommen, was die Vergleichbarkeit der Detektoren mittels der Referenz Methan ermöglicht, da bei jeder Kohlenstoffdioxid-Hydrierung Methan gefunden wurde. Hierzu wurden die korrigierten

Flächen  $A_{i,k}^D$  jeweils auf Methan  $A_{CH_4,k}^D$  bezogen und so jeweils auf den Methan-Peak des entsprechenden Detektors (D) siehe Formel (19) normiert.

$$\xi_i = \frac{A_{i,k}^D}{A_{CH_4,k}^D} = \frac{A_{i,k}^{FID}}{A_{CH_4,k}^{FID}} \quad \text{oder} \quad = \frac{A_{i,k}^{WLD}}{A_{CH_4,k}^{WLD}} \quad (19)$$

Anschließend wurden die Massenverhältnisse  $y_i$  für Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid aus dem WLD mit der korrespondierenden Summe der Massenverhältnisse aus dem FID siehe Formel (20) normiert.

$$y_i = \frac{\xi_i}{\sum_j (\xi_j)} \quad (20)$$

Zur weiteren Berechnung wurden aus den Massenanteilen  $y_i$  durch die Hinzunahme der jeweiligen molaren Massen  $M_i$  die daraus resultierenden Stoffmengenanteile  $x_i$  (siehe Formel (21)).

$$x_i = \frac{\frac{y_i}{M_i}}{\sum_j \left( \frac{y_j}{M_j} \right)} \quad (21)$$

Aus dem Volumenstrom am Reaktoreingang  $\dot{V}_{CO_2,0}$  und dem korrespondierenden Druck  $p_{CO_2,0}$  konnte über das ideale Gasgesetz der Stoffmengenstrom  $\dot{n}_{CO_2,0}$  für Kohlenstoffdioxid (siehe Formel (22)) gewonnen werden.

$$\dot{n}_{CO_2,0} = \frac{p_{CO_2,0} \cdot \dot{V}_{CO_2,0}}{R \cdot T} \quad (22)$$

Für den Stoffmengenstrom der einzelnen Komponenten  $\dot{n}_i$  wurde der Stoffmengenstrom für Kohlenstoffdioxid  $\dot{n}_{CO_2,0}$  mit den Stoffmengenanteilen der einzelnen Kohlenwasserstoffe  $x_i$  und dem Volumenverhältnis von Kohlenstoffdioxid  $V_{CO_2}$  mit den einzelnen Kohlenwasserstoffen  $V_i$  (siehe Formel (23)) multipliziert.

$$\dot{n}_{\text{CO}_2,0} \cdot x_i \frac{|V_{\text{CO}_2}|}{V_i} \quad (23)$$

Der Umsatz wurde im Anschluss mittels des Stoffmengenstroms für Kohlenstoffdioxid am Anfang  $\dot{n}_{\text{CO}_2,0}$  und des Stoffmengenstroms für Kohlenstoffdioxid am Ende  $\dot{n}_{\text{CO}_2}$  (siehe Formel (24)) bestimmt.

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2,0} - \dot{n}_{\text{CO}_2}}{\dot{n}_{\text{CO}_2,0}} \quad (24)$$

Die Ausbeute wurde über den Quotienten des Stoffmengenstroms des Produktes  $\dot{n}_p$  und des Stoffmengenstroms für Kohlenstoffdioxid am Anfang  $\dot{n}_{\text{CO}_2,0}$  sowie des Produktvolumens  $V_p$  (siehe Formel (25)) ermittelt.

$$Y_p = \frac{\dot{n}_p \cdot |V_{\text{CO}_2}|}{\dot{n}_{\text{CO}_2,0} \cdot V_p} \quad (25)$$

Schlussendlich wurde die Selektivität ermittelt, welche sich lediglich durch die Subtraktion des Stoffmengenstroms für Kohlenstoffdioxid am Eingang  $\dot{n}_{\text{CO}_2,0}$  und des Stoffmengenstroms für Kohlenstoffdioxid am Ende  $\dot{n}_{\text{CO}_2}$  (siehe Formel (26)) ergibt.

$$S_p = \frac{\dot{n}_p \cdot |V_{\text{CO}_2}|}{(\dot{n}_{\text{CO}_2,0} - \dot{n}_{\text{CO}_2}) \cdot V_p} \quad (26)$$

## 4.5 Charakterisierungsmethoden

### 4.5.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Für die Aufklärung der Phasenzusammensetzung der ternären intermetallischen Legierungen wurde Röntgenpulverdiffraktometrie mit einem D5005-Diffraktometer der Firma Siemens durchgeführt. Dazu wurden die Messungen mittels  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,540560 \text{ nm}$ ,  $U = 35 \text{ kV}$ ,  $I = 25 \text{ mA}$ ) im Winkelbereich  $5^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$  und einer Schrittweite von  $2\theta = 0,1$  unter Drehung der Probe angefertigt. Zur Charakterisierung der Phasen

wurden die Softwares QUALX2.0 und Match, unter Zuhilfenahme der Datenbank „Crystallography Open Database“, verwendet [127].

Die hochauflösenden Röntgenpulverdiffraktogramme wurden in Bochum vermessen. Dabei handelte es sich um einen Bruker D8 Discover mit CuK $\alpha$ -Strahlung und Bragg-Brentano-Geometrie. Die Messungen wurden im Winkelbereich  $5^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$  mit einem PSD-Detektor und einer Schrittweite von  $2\theta = 0,02^\circ$  sowie einer Akkumulationszeit von  $2,0 \text{ s} \cdot \text{step}^{-1}$  unter Drehung der Probe durchgeführt.

Zusätzlich ist die Lage der Reflexe unter Zuhilfenahme der Braggschen Gleichung abzuschätzen. Die Braggsche Gleichung besteht dabei aus der natürlichen Zahl der Beugungsordnungen ( $n$ ), Wellenlänge ( $\lambda$ ), Braggwinkel ( $\theta$ ) und dem Abstand ( $d$ ) zwischen den Gitterebenen:

$$n \lambda = 2 d \sin(\theta) \quad (27)$$

Unter Zuhilfenahme der Laue-Indizes ( $hkl$ ) wurde  $d$  im kubischen System wie folgt definiert:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (28)$$

Somit wird  $d$  in die kubische Form der Braggschen Gleichung eingesetzt:

$$\sin(\theta)^2 = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (29)$$

Wenn diese Gleichung auf  $2\theta$  umgestellt und auf kartesische Koordinaten transformiert wird, erhält man folgenden Zusammenhang:

$$2\theta = \arcsin \left( \frac{\lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2)}{4a_0^2} \cdot 2 \left( \frac{360}{2\pi} \right) \right) \quad (30)$$

Zusammen mit dem passenden  $hkl$  (siehe Tabelle 3) für die Heusler-Phasen und dem ersten A2-Reflex die die Lage der anderen Reflexpositionen zu bestimmen.

**Tabelle 3: Laue-Indizes  $hkl$  für die Heusler-Phase [128,129].**

$h$	$k$	$l$	Phase
1	1	1	L2 <sub>1</sub>
2	0	0	B2
2	2	0	A2

3	1	1	L2 <sub>1</sub>
2	2	2	B2
4	0	0	A2
3	3	1	L2 <sub>1</sub>
4	2	0	B2
4	2	2	A2
5	1	1	L2 <sub>1</sub>
4	4	0	B2
5	3	1	A2
6	0	0	L2 <sub>1</sub>
6	2	0	B2
4	4	4	A2

---

## 4.5.2 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver

### Röntgenspektroskopie (REM-EDX)

Um die Partikelgröße bestimmen zu können, wurde ein Rasterelektronenmikroskop (REM) vom Typ JSM-6490A der Firma Jeol verwendet. Dabei wurde für die Elementverteilungsdarstellung die energiedispersive Röntgenspektroskopie-Einheit JED-2300 Mini Cup-Detektor, ebenfalls von der Firma Jeol, verwendet. Hierzu wurde eine Spatelspitze der Probe auf einem kohlenstoffhaltigen Aufkleber fixiert und anschließend in das Gerät überführt.

### 4.5.3 Stickstoffphysisorption (BET)

Durch die Stickstoffphysisorption konnte die spezifische Oberfläche ( $S_{\text{spez.}}$ ) der Katalysatoren bestimmt werden. Diese Messungen wurden an einem Autosorb-1 der Firma Quantachrome durchgeführt. Hierzu wurde die Probe für 24 h bei 150 °C im Vakuum getrocknet ( $p \leq 10^{-2}$  mbar) und anschließend im flüssigen Stickstoff bei -196 °C (77 K) mit Stickstoff als Adsorbat vermessen. Die spezifische Oberfläche wurde nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller bestimmt [130]. Hierzu wurden die relativen Drücke ( $\frac{p}{p_0}$ ) 0,01 bis 0,07 bestimmt.

#### 4.5.4 Thermogravimetrische-Differenzthermoanalyse (TGA-DTA)

Zur Bestimmung des Koksgehaltes wurden thermogravimetrische differenzielle Thermoanalysen (TGA-DTA) durchgeführt. Hierzu wurde ein SETARAM-Setsys-16/MS der Firma Setaram eingesetzt. Mittels eines Flusses aus synthetischer Luft wurde die Probe mit einer Heizrate von  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  von Raumtemperatur auf  $920 \text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Der Aufzeichnungsbereich erstreckte sich hierbei von  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (siehe Abbildung 34). Der erste Teil der Messung ist hierbei der Konditionierung zuzuschreiben.

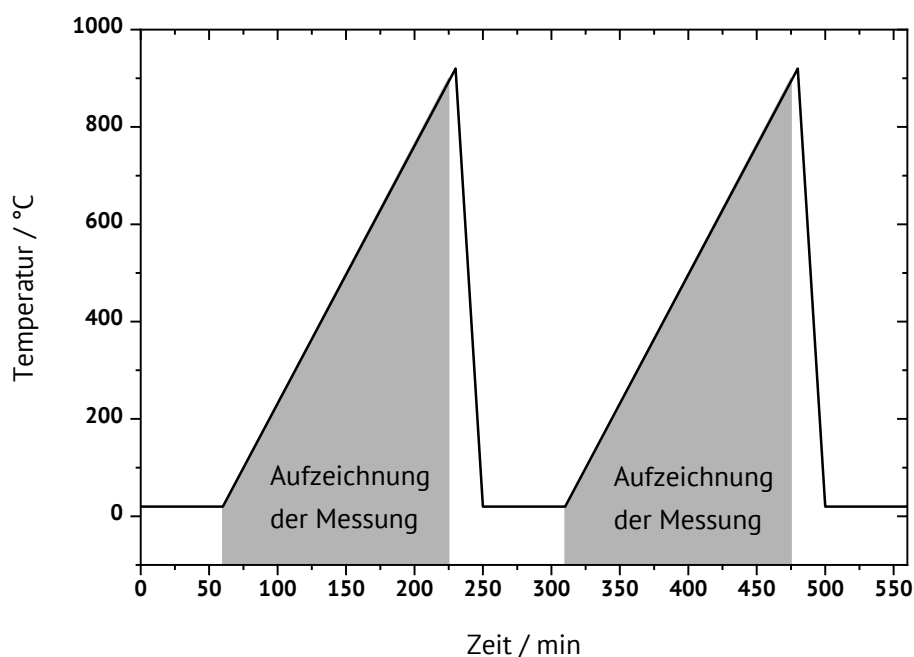


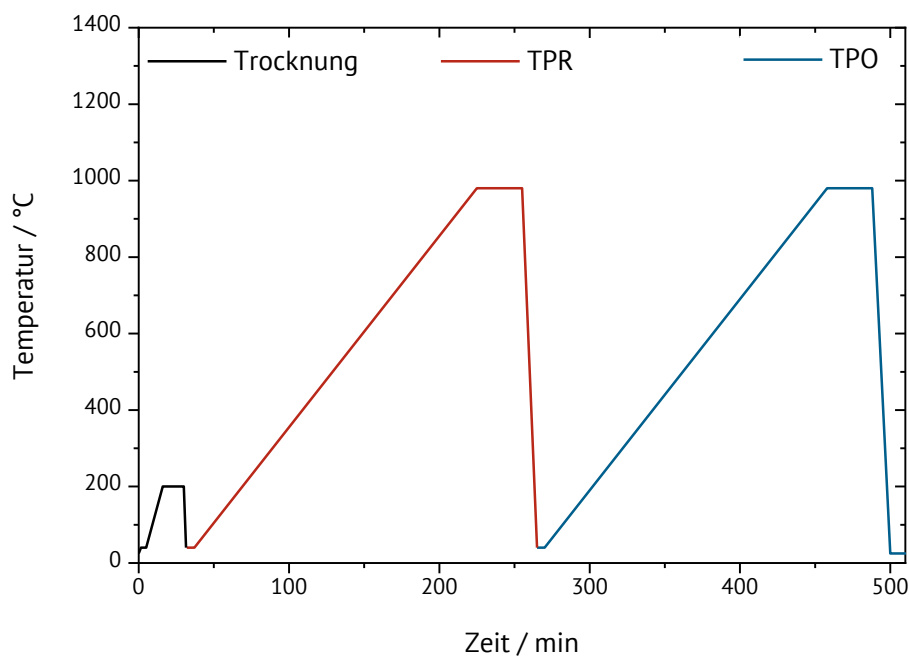
Abbildung 34: Temperaturprogramm der TGA-DTA-Messung.

#### 4.5.5 Temperaturprogrammierte Reduktion und Oxidation (TPR/O)

Die temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) und die temperaturprogrammierte Oxidation wurden mit einem TPDRO Series 1100 der Firma Thermo Fisher Scientific durchgeführt. Hierzu wurde die Probe erst von Raumtemperatur auf  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt und anschließend mit einer Rampe von  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  in einem Heliumfluss von  $25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  weiter erhitzt. Diese Temperatur wurde zur Trocknung für 30 min gehalten. Im Anschluss wurde wieder auf  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Für die temperaturprogrammierte Reduktion wurde bei  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$  auf ein Gemisch von 5%-igem Wasserstoff in Argon mit einem Durchfluss von  $25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  umgeschaltet. Diese  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden für 5 min gehalten. Im Anschluss wurde



mit einer Rampe von  $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  auf  $980 \text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt und die Temperatur für 30 min gehalten.



**Abbildung 35: Temperaturprogramm der temperaturprogrammierten Reduktion und Oxidation.**

Danach wurde auf  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$  in Helium abgekühlt. Die darauffolgende temperaturprogrammierte Oxidation wurde bei  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$  auf ein Gemisch von 5% Sauerstoff in Helium mit einem Durchfluss von  $25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  umgeschaltet. Diese  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden für 5 min gehalten. Im Anschluss wurde mit einer Rampe von  $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  auf  $980 \text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt und die Temperatur für 30 min gehalten.

#### 4.5.6 Transmissionselektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (TEM-EDX)

Die Messungen an einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wurden bei der BASF SE in Ludwigshafen an einem HF5000 der Firma Hitachi durchgeführt. Für die Messung mussten die Proben, welche in Pulverform vorlagen, mit Ethanol dispergiert werden und auf Gold-Netzen aufgefangen werden. Bei der Messung wurde eine Energie von 200 kV und 6 mA für den Elektronenstrahl eingestellt. Dabei wurden sowohl Bright field

(BF) wie auch High-Angle Annular Dark Field (HAADF)-Aufnahmen angefertigt. Dabei konnte ein gekoppeltes energiedispersives Röntgenspektrometer (EDX) verwendet werden, um die Elementverteilung der Partikel zu bestimmen.

#### **4.5.7 Partikelgrößenverteilungs-Analyse (PGV)**

Die Partikelgrößenverteilung wurde in der Arbeitsgruppe Antonyuk der Universität Kaiserslautern mittels Laserstreuung der dispergierten Pulverproben in einer Flüssigzelle durchgeführt. Dazu wurde ein HORIBA LA-950 von Retsch, Haan eingesetzt. Die Proben wurden für die Messungen in 50 ml Dispersionsmittel aufgenommen. Zum Dispergieren wurde eine Mischung aus V.E.-Wasser und Ethanol verwendet. Die so aufgenommenen Proben wurden anschließend in die Nasszelle des Geräts überführt und mit einer Ultraschallsonotrode entgast. So vorbereitet, wurden die Proben erneut dispergiert und in einen Slurry-Kreislauf gepumpt, um sie mittels Laserstreuung zu vermessen.

#### **4.5.8 ICP-OES**

Die induktiv gekoppelte Plasma optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES) Messungen wurden mit einem iCAP 600 von Thermo Scientific (Dreieich, Deutschland) durch eine Sechspunkte Kalibrierung durchgeführt. Hierzu wurden die Proben bei 650 °C für 3 h zerlegt. Die abgekühlten Rückstände wurden in 1 ml HCl aufgenommen, welches anschließend mittels Heißluftföhn verdampft wurde. Dieser Vorgang wurde noch einmal wiederholt und der Rückstand anschließend in 1 ml HNO<sub>3</sub> aufgenommen. Die saure Lösung wurde in 100 ml V.E.-Wasser gegeben und gut vermischt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

In einem ersten Schritt wurde auf den vorangegangenen Arbeiten in der Arbeitsgruppe aufgebaut und der Cu<sub>2</sub>NiSn-Heusler, welcher durch den Co-Imprägnierungsweg hergestellt wurde, auf verschiedenen Trägermaterialien in Zusammenarbeit mit der BASF Ludwigshafen SE erforscht. Darauffolgend wurde versucht, den Cu<sub>2</sub>NiSn-Heusler mittels thermischem Metallsinterprozess für die anschließende *pulsed laser ablation* herzustellen.

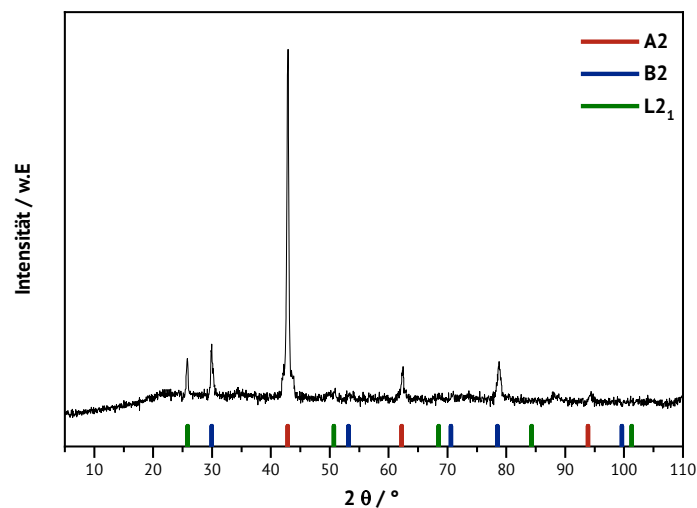
H	<div> <span style="color: red;">X<sub>2</sub></span> <span style="color: blue;">Y</span> <span style="color: green;">Z</span> Heusler Legierung </div>																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Abbildung 36: Periodensystem der Elemente mit den in dieser Arbeit verwendeten Metallen und deren möglichen Positionen in der Heuser-Legierung.

Die so erhaltenen Erkenntnisse zum thermischen Metallsinterprozess wurden eingesetzt, um diese auf andere Metallkombinationen auszuweiten (siehe Abbildung 36). Durch die auf diesem Weg erfolgreich hergestellten Heusler-Legierungen wurde die katalytische Testung der Eigenschaften ermöglicht. Dazu wurden die entsprechenden Heusler-Legierungen mittels Kugelmühle zerkleinert und auf ein Trägermaterial aufgebracht. Das so erhaltene Material konnte in den Versuchen zur CO<sub>2</sub>-Hydrierung als Katalysator eingesetzt.

## 5.1 Herstellung und katalytische Untersuchung von $\text{Cu}_2\text{NiSn}$ mittels Co-Imprägnierungsmethode

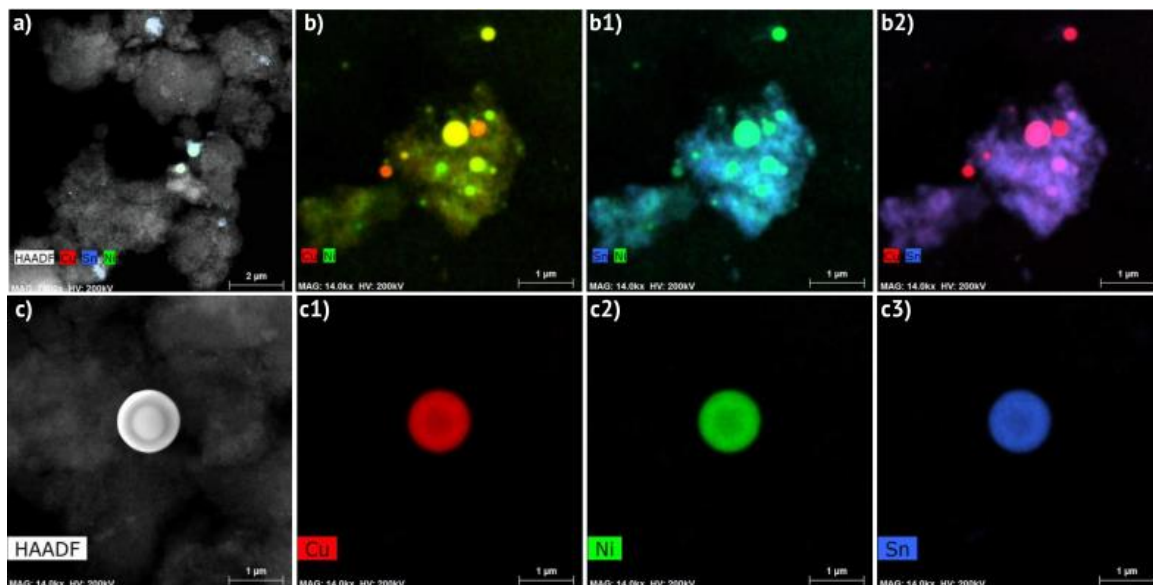
Zum Erhalt des  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$ -Heuslers wurde eine Co-Imprägnierung durchgeführt, wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben. Dabei wurde nach Malter *et al.* weitestgehend „fumed  $\text{SiO}_2$ “ eingesetzt, um die Heusler-Legierung zu erhalten (siehe Abbildung 37) [121]. Allerdings wurde die Temperatur bei 850 °C gehalten, um ein möglichst phasenreines Material zu erhalten. In Abbildung 37 können daher ganz klar die charakteristischen  $\text{L}_{21}$ -Reflexe für die Heusler-Struktur gefunden werden, zusammen mit den korrespondierenden Überstrukturen B2 und A2.



**Abbildung 37:** Dieser  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$ -Heusler wurde mittels Co-Imprägnierung hergestellt. Es handelt sich um 30 wt.%  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$  auf (fumed)  $\text{SiO}_2$ .

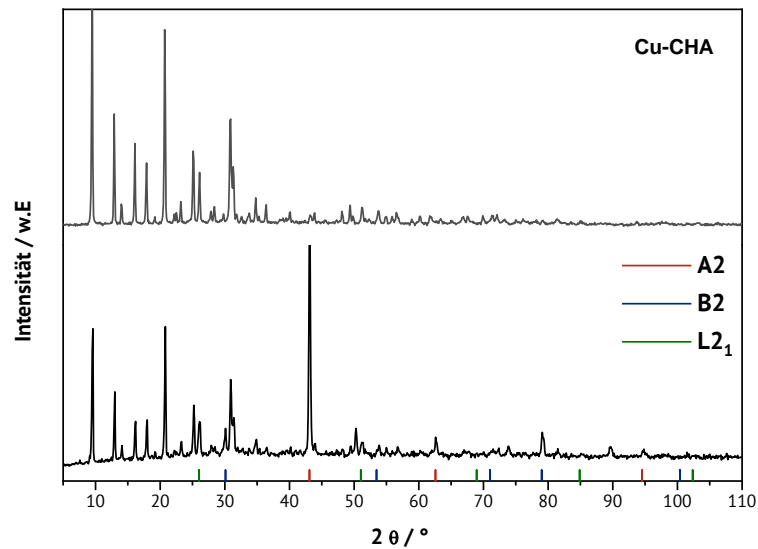
Das so erhaltene Material wurde bei der BASF mittels HAADF und STEM-EDX sowie mittels Elementaranalyse untersucht. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass für 30 wt.%-10wt.% eine Verteilung von Cu:Ni:Sn von 2:1:1 vorliegt. Zudem konnte mit der Untersuchung der 30 wt.%  $\text{Cu}_2\text{NiSn}@ \text{SiO}_2$  gezeigt werden, dass im Gegensatz zu vorangegangenen Untersuchungen größtenteils homogene Nanopartikel ausgebildet wurden, welche im Größenbereich von 1-1000 nm vorgefunden wurden (siehe Abbildung 38 a- 3 b2). Des Weiteren konnte im Einklang mit den zuvor durchgeführten Experimenten festgestellt

werden, dass die Nanopartikel im Bereich von 1-100 nm teilweise kupfer- oder nickelreicher waren als die korrespondierenden größeren Partikel (siehe Abbildung 38 b). Die Elementaranalysen mittels STEM-EDX zeigten für einzelne Partikel eine Verschiebung der Verteilung von Cu:Ni:Sn zu 1,5:1:1,5. Diese Anreicherung von Zinn wurde auch in Abbildung 38 b2 beobachtet.



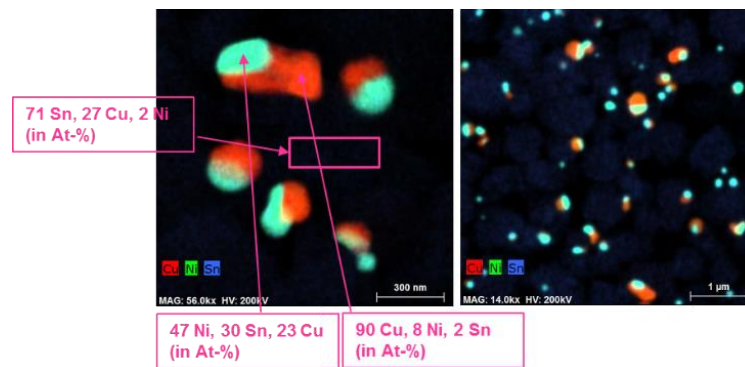
**Abbildung 38:** STEM-HAADF Aufnahmen mit passenden STEM-EDX-Messungen des  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$ -Heuslers (30 wt.% auf  $\text{SiO}_2$ ), welcher mittels Co-Imprägnierung hergestellt wurde.

Diese Resultate sollten nun 1:1 auf Zeolith-Trägermaterialien angewendet werden. In der dazu ausgewählten Zeolith-Klasse der Chabasite wird der Kupfer- und Eisen-Katalysator für SCR-Anwendungen in der Kraftfahrzeugtechnik am häufigsten verwendet. Der Zeolith Beta wurde aufgrund seiner einfachen technischen Herstellungsweise gewählt. Die beiden Chabasite SSZ-13 in der sauren Form sowie in der Kupfer-Form und die Zeolithe Beta in der Zinn- und der Kupfer-Form, mit jeweils 10 wt.% Metallgehalt, wurden mit den Präkursor Salzen Co-impregniert und anschließend bei 750 °C reduziert. Die Verminderung der Reduktionstemperatur wurde notwendig, da die Zeolithe in Vorversuchen ab 800 °C eine deutliche Abnahme in der Reflexintensität zeigten.



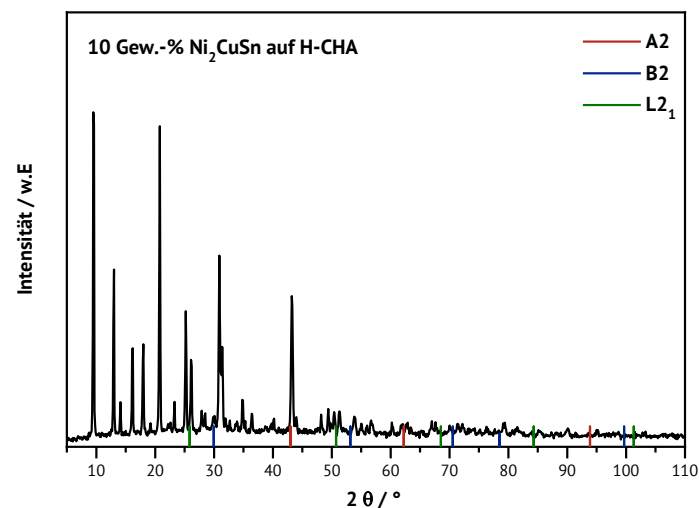
**Abbildung 39: Vorschlag: Cu-Chabasit SSZ-13 (oben) und 10 wt.%  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$  im Vergleich auf dem Zeolithen Cu-Chabasit SSZ-13 (unten).**

Bei der ähnlichen Behandlung des Kupfer-Chabasits SSZ-13 konnte beobachtet werden, dass die Struktur nach der thermischen Behandlung des Chabasits gut erhalten werden konnte (siehe Abbildung 39). Zusätzlich können die Reflexe der A2- und der B2-Phase nachgewiesen werden, was als erfolgreiche Anwendung der Einstellungen gewertet wurde. Für die Reflexe der A2- und B2-Struktur erkennt man, dass diese eine leichte Verschiebung aufweisen, welche eher auf die  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$  Heusler-Legierung hindeuten würden als auf die  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$ -Legierung [34,131]. Unter Zuhilfenahme der STEM-EDX Messungen konnte herausgefunden werden, dass sich bei dieser Beladung, wie in vorangegangenen Arbeiten schon erwähnt, Januspartikel auf der Oberfläche des Zeolithen ausbilden. Dabei wurde beobachtet, dass sich ein kupferreiches Ende näher an der Oberfläche des Zeolithen ausbildet, wohingegen sich ein nickelreiches Ende fern der Oberfläche ausbildet. Dabei können die Januspartikel im Bereich von 200-1000 nm nachgewiesen werden. Bei kleineren Partikeln wurde eine homogenere Metallverteilung mit annähernd  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$ -Heusler Stöchiometrie vorgefunden. Zusätzlich ist an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass im Hintergrund der Probe ein feiner Film mit einer Beladung von 2-4 wt.% einer fein dispersen zinnreichen Schicht detektiert wurde.



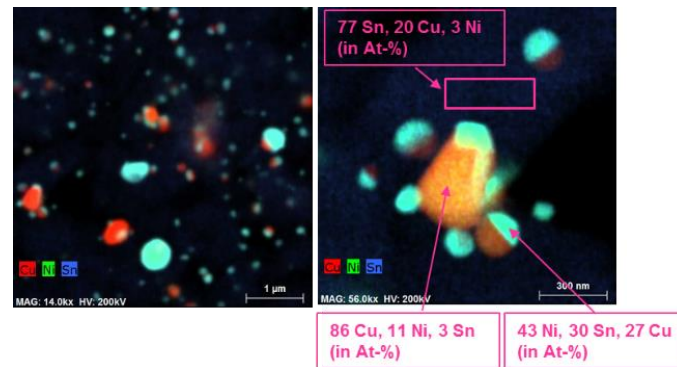
**Abbildung 40: STEM-Aufnahme 10 wt.%  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$  des Zeolithen Cu-Chabasit SSZ-13; (freundlicherweise zur Verfügung gestellt durch die BASF SE).**

Im Vergleich dazu konnte bei der sauren Form des Zeolithen ein ähnliches Bild im Röntgenpulverdiffraktogramm gefunden werden. Hier konnten wieder nur die B2-, wie auch die A2-Phase beobachtet werden (siehe Abbildung 41).



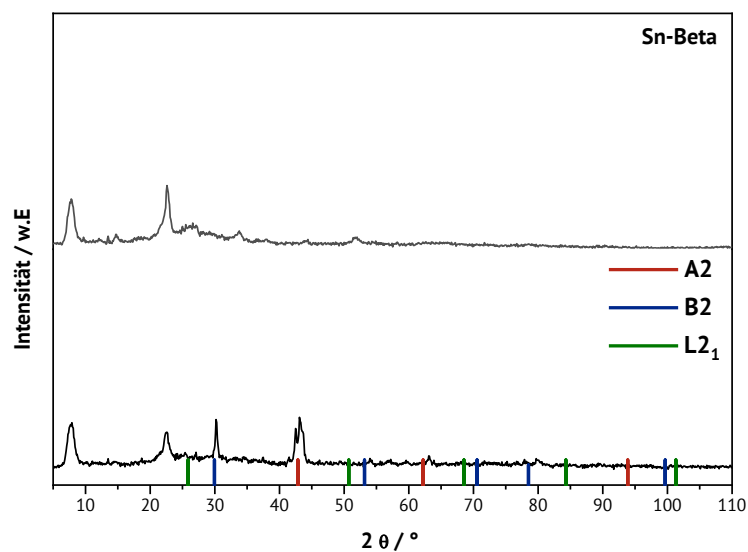
**Abbildung 41: 10 wt.%  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$  auf der H-Form des Zeolithen Chabasit SSZ-13.**

Wie auch bei dem Kupfer-Chabasit SSZ-13, werden bei der sauren Form des Chabasits SSZ-13 Januspartikel auf der Oberfläche vorgefunden. Zudem wurde hier beobachtet, dass die kupferreichen Gebiete der Januspartikel teilweise noch größer sind als im vorangegangenen Beispiel (siehe Abbildung 42).



**Abbildung 42: STEM-Aufnahme 10 wt.%  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$  auf der H-Form des Zeolithen Chabazit SSZ-13; (freundlicherweise zur Verfügung gestellt durch die BASF SE).**

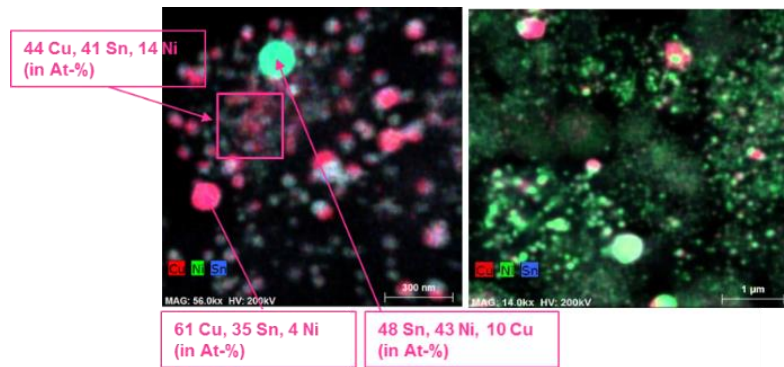
Im Fall des Zinn Beta konnte schon im Röntgenpulverdiffraktogramm beobachtet werden, dass eventuell verschiedene A2-Spezies parallel vorhanden sind. Dahingegen war der B2-Reflex um  $30^\circ$  sehr deutlich zu erkennen. Der charakteristische  $\text{L2}_1$ -Reflex wurde nur sehr vage wahrgenommen (siehe Abbildung 43).



**Abbildung 43: Vorschlag: Zeolith Sn-Beta (oben) und 10 wt.%  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$  auf dem Zeolith Sn-Beta (unten) im Vergleich.**

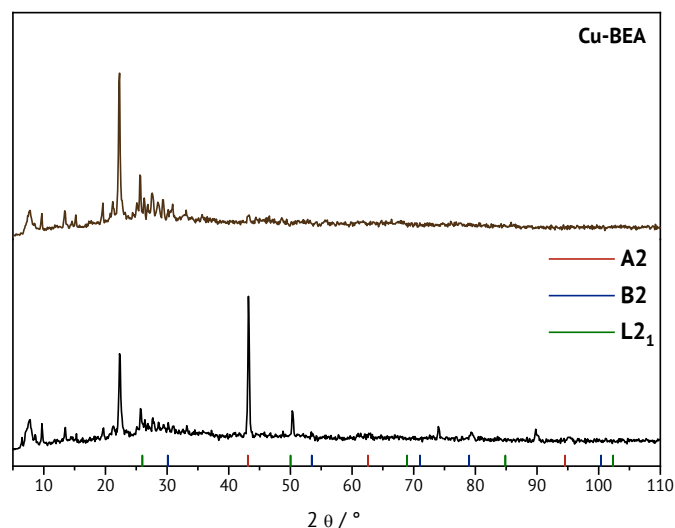
Bei der Betrachtung der STEM-EDX-Aufnahmen können generell mehr kleinere nickelhaltige Nanopartikel mit wenigen sehr kupferlastigen Ansammlungen festgestellt werden. Die Mehrheit der Partikel sind aber wieder Januspartikel.





**Abbildung 44: STEM-Aufnahme 10 wt.%  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$  des Zeolith Sn-Beta; (freundlicherweise zur Verfügung gestellt durch die BASF SE).**

Bei der Co-Imprägnierung des Kupfer Beta wurde den Röntgenpulverdiffraktogrammen ein scharfes Reflexmuster für A2- und B2-Strukturen (siehe Abbildung 45) sowie vereinzelte Indizien auf  $\text{L2}_1$ -Strukturen entnommen.



**Abbildung 45: Zeolith Cu-Beta (oben) und 10 wt.%  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$  auf dem Zeolith Cu-Beta (unten) im Vergleich.** In diesem Zusammenhang können auch die STEM-EDX-Aufnahmen ausgewertet werden. Hierbei wurden wie auch bei den anderen Zeolithen wiederum Januspartikel beobachtet, wobei die nickelhaltigen Teile der Januspartikel schon sehr nahe an eine Elementaufteilung einer Heusler-Legierung herankommen (siehe Abbildung 46). Es muss allerdings festgehalten werden, dass hier wiederum nur sehr vereinzelt homogene Nanopartikel aufgefunden werden können, was der mehrheitlichen Bildung von stabilen Heusler-Legierungen teilweise widerspricht.

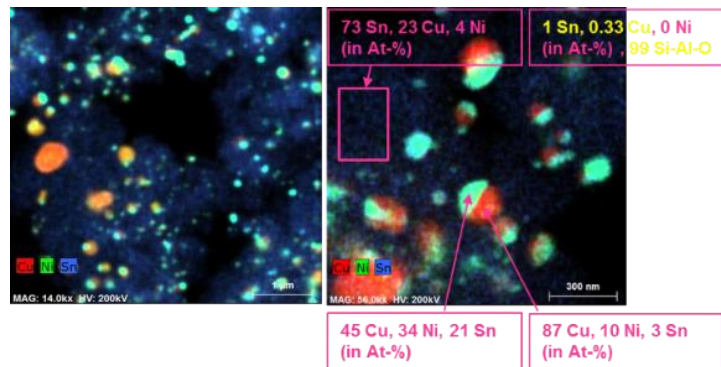


Abbildung 46: STEM Aufnahme 10 wt.%  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$  des Zeolith Cu-Beta; (freundlicherweise zur Verfügung gestellt durch die BASF SE).

Die vier verschiedenen Proben wurden mit Kaolin als Bindemittel vermischt, pelletiert und anschließend bei der BASF SE Tochtergesellschaft HTE in der SCR-Katalyse für Dieselmotoren mit Harnstoffeinspritzung vermessen. Dabei wurde der Fokus darauf gelegt, ob die Materialien den BASF-Referenz-Katalysator in seiner Umsatz übertreffen und insbesondere, ob sie vielleicht sogar in einem niedrigeren Temperaturfenster signifikant höheren Stickoxid ( $\text{NO}_x$ )-Umsatz liefern.

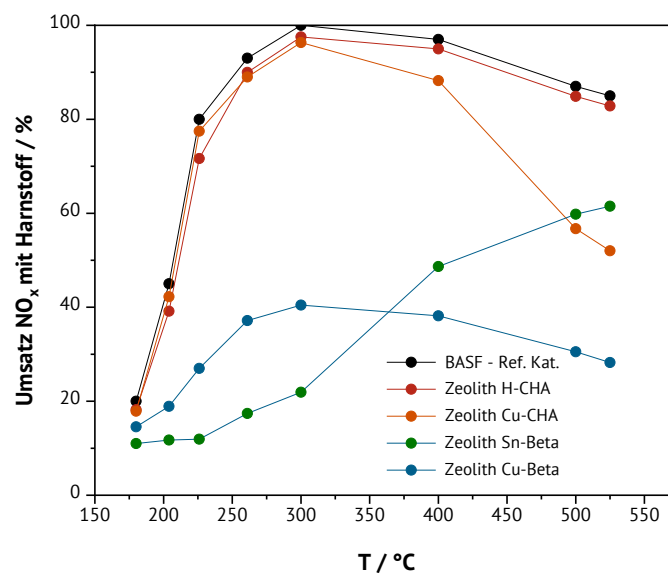
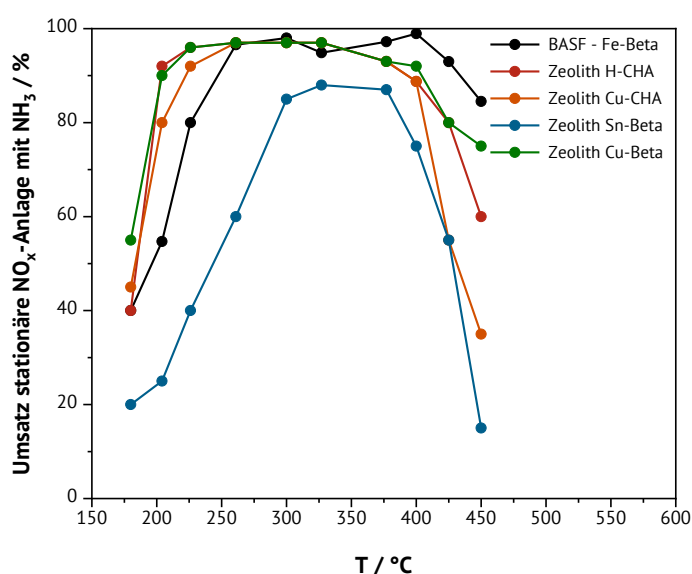


Abbildung 47: SCR-Katalyse in einer Testanlage der BASF SE. Test der Katalysatoren mit Harnstoff zur Verminderung des  $\text{NO}_x$ , zur Simulation eines Dieselmotors.

Dabei konnte herausgefunden werden, dass die Beta-Zeolithe mit den Januspartikeln geringere Umsätze über alle Temperaturfenster im Vergleich zu den Chabasit-Katalysatoren und der Referenz-Katalysator zeigten. Insbesondere ist festzustellen, dass die saure Form

des Chabasits und die Kupferform im Hinblick auf die Umsatzrate nahezu dem Referenz-Katalysator entsprechen (siehe Abbildung 47), diesen aber zu keiner Zeit im Umsatz übersteigen. Bei dem Kupfer-Chabasit mit den Januspartikeln können zudem schon ab 400 °C Umsatzeinbußen verzeichnet werden.

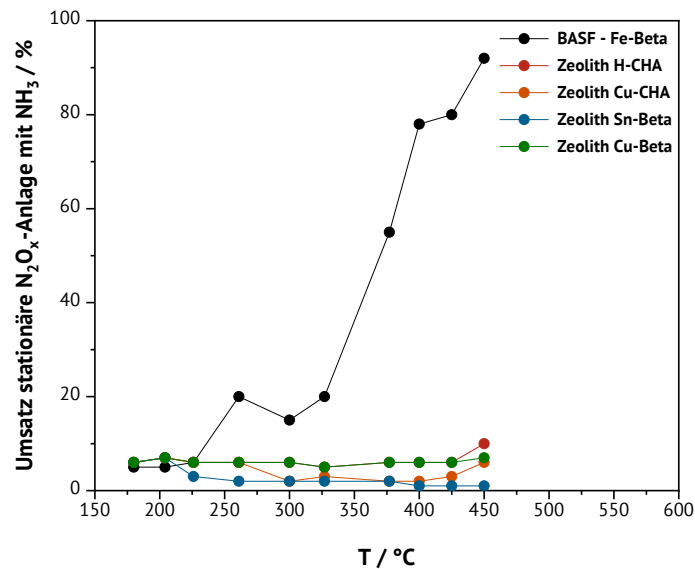
Zur Überprüfung der anderen relevanten Anwendung in DeNO<sub>x</sub>-Anlagen bei hohen Temperaturfenstern in Kraftwerken mit Ammoniak-Einspritzung wurden die Katalysatoren wie zuvor erwähnt vorbereitet und bei HTE vermessen (siehe Abbildung 48). In Großanlagen werden zudem noch große Konzentrationen von Lachgas mittels Ammoniak-Einspritzung und der DeNO<sub>x</sub>- Technologie bekämpft, weswegen diese Katalysatoren ebenfalls einer Lachgas DeNO<sub>x</sub>-Katalyse unterzogen wurden (siehe Abbildung 49).



**Abbildung 48: Test der Heusler basierenden Katalysatoren in einer stationären Anlage bei der BASF SE zur Simulation eines Kraftwerks und zur Verminderung von NO<sub>x</sub> mittels Ammoniak-Direkteinspritzung.**

Bei der stationären DeNO<sub>x</sub>-Anwendung wurde bei den Chabasiten und dem Kupfer Beta ein etwas höherer Umsatz im Bereich von 175–200 °C festgestellt. Lediglich für das Zinn Beta konnte durchgehend ein geringer NO<sub>x</sub>-Umsatz über den gesamten Temperaturbereich erhoben werden. Ab etwa 400 °C konnte ein Nachlassen des Umsatzes aller Zeolithe mit Januspartikel beobachtet werden (siehe Abbildung 48). Der höchste Umsatz konnte bei dem Kupfer Beta nachgewiesen werden, welches allerdings ca. 10 % unterhalb des

Referenz-Katalysators lag. Bei der DeNO<sub>x</sub>-Anwendung von Lachgas konnte bei allen Zeolith-Katalysatoren mit Januspartikeln kein signifikanter Umsatz nachgewiesen werden (siehe Abbildung 49).



**Abbildung 49: Test der Heusler basierenden Katalysatoren in einer stationären Anlage bei der BASF SE zur Simulation eines Kraftwerks und zur Verminderung von N<sub>2</sub>O mittels Ammoniak-Direkteinspritzung.**

Da in diesen Versuchen gezeigt werden konnte, dass die auf Zeolith angesetzten Katalysatoren eher Janus-ähnliche Partikel ausbilden und nicht die erhofften Heusler-Nanopartikel, musste über einen anderen Ansatz zur Heusler-Katalysatorgewinnung nachgedacht werden. Ebenfalls zeigte sich, dass die Anwendungen in der SCR- / DeNO<sub>x</sub>-Katalyse sehr limitiert waren, weswegen der Fokus auf die Erforschung der katalytischen Potentiale in der CO<sub>2</sub>-Hydrierung gelegt wurde.

## 5.2 Katalytische Blindmessung

Zu den katalytischen Untersuchungen der Heusler-Legierungen wurde im Vorhinein eine Blind- oder Leerrohrmessung angefertigt. Diese wurde zwingend notwendig, da die Anlage aus 316L Edelstahl bestand, welcher neben Eisen auch Spuren von Chrom, Nickel

und Molybdän enthielt [132]. Hierbei konnte ein mittlerer Umsatz, welcher im weiteren Verlauf zum Vergleich herangezogen wird, von 4–20 % im Temperaturbereich von 300–450 °C festgestellt werden (siehe Abbildung 50, links). Dabei konnten bei der fünften Messung die größte Ausbeute für Kohlenstoffmonoxid, gefolgt von Ethen und Methan, bei allen Temperaturen gefunden werden. Identische Ergebnisse konnten mit den inerten Trägermaterialien  $\text{SiO}_2$  und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  erhalten werden.

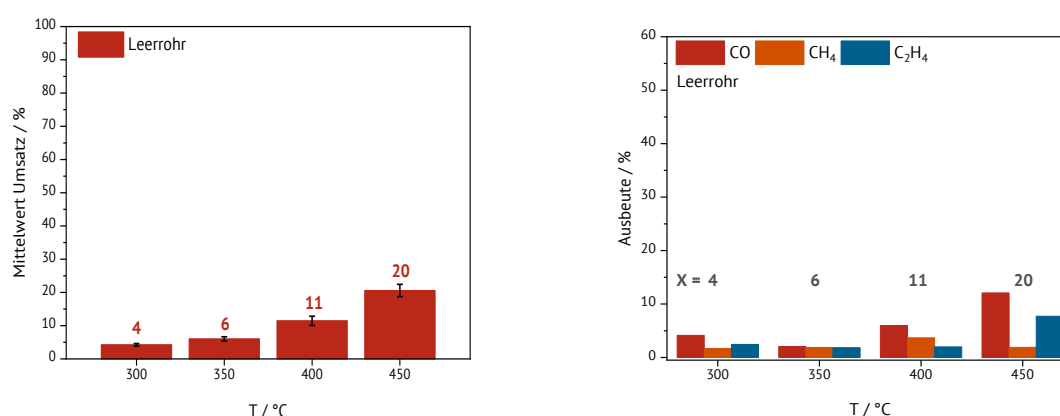


Abbildung 50: Mittlerer Umsatz der Leerrohrmessung (links) und Ausbeute der Leerrohrmessung (rechts)

### 5.3 Katalytische Nanopartikel mittels PLAL

Um einen anderen Zugang zu den Heusler-Legierungen auf einem Trägermaterial zu bekommen, wurde sich an Arbeiten von Marzun und Zhang *et al.* orientiert [124,133]. In den Arbeiten wurde sich damit beschäftigt, wie Metalle zu Metalltargets gepresst werden und anschließend die bi-metallischen Kombinationen mittels *pulsed laser ablation*, in korrespondierende Legierungen nanopartikulärer Zusammensetzung überführt werden. Dazu wurden Nd:YAG-Laser mit 1064 nm, einer Rastereinheit und einer Frequenz im kHz-Bereich verwendet [124,133,134]. Die Beschuss der mittels thermischen Sinterns vorbereiteten Proben mit dem Laserstrahl führte zu einem lokalen Verdampfen in Form einer Kavitationsblase (siehe Abbildung 36b). Außerdem konnte Literaturangaben zufolge beobachtet werden, wie die Blase beim Expandieren in kolloidale Nanopartikel zerfiel, welche auf einem Trägermaterial abgeschieden werden konnten.

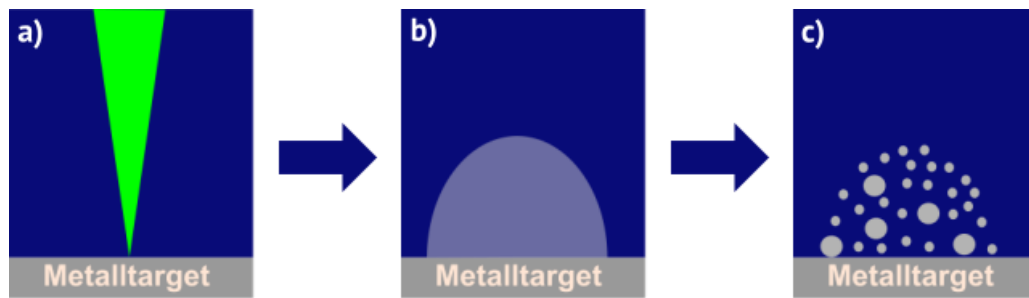
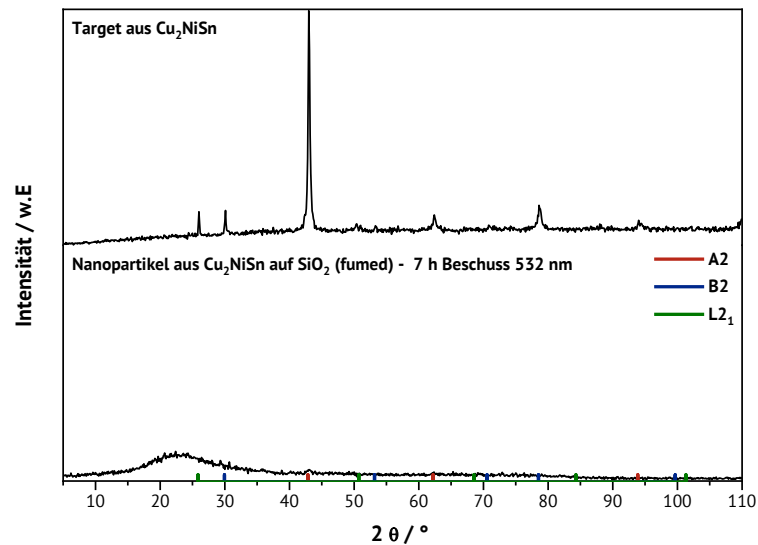


Abbildung 51: Bildung der Laser-Nanopartikel bei der *pulsed laser ablation* [124,133].

Auf diesen Arbeiten aufbauend, wurde versucht, mit einem analogen Aufbau ähnliche Nanopartikel, unter Erhalt der Stöchiometrie, mit ternären Heusler-Metallkombinationen zu erzeugen. Hierzu wurden die in Kapitel 4.2.1 erwähnten Parameter auf  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$  und eine Mischung aus Kupfer, Nickel und Zinn ohne thermische Behandlung angewandt und die so erhaltenen Nanopartikel auf fumed  $\text{SiO}_2$  abgeschieden. Es konnten aufgrund der Unterschiede im Aufbau und der sehr viel höheren Versuchszeit bei 10 Hz ohne Rastereinheit nur eine sehr limitierte Anzahl an Versuchen in der physikalischen Chemie der TU Kaiserslautern durchgeführt werden, welche im Folgenden einen Eindruck des Potentials geben können.

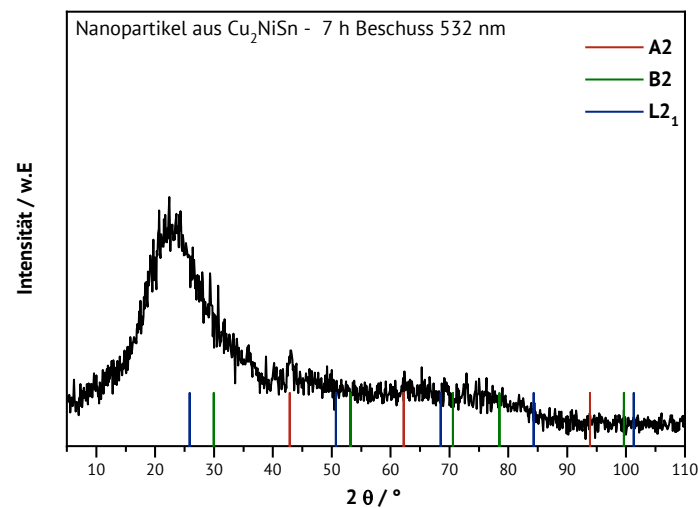
### 5.3.1 Heusler-Nanopartikel mittels PLAL

Durch metallische Sinterung konnte, nach dem Abgleich mit den Literaturdaten [34], die  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$ -Struktur erfolgreich hergestellt werden (siehe Abbildung 52, oben). Dies wurde bei 850 °C im Stickstoff- / Wasserstoffstrom nach 12 h erreicht. Für den Erhalt der Nanopartikel konnte dieses Material als Target eingesetzt werden. In einem ersten Versuch wurde ein 532 nm Nd:YAG-Laser gewählt, welcher leider bei den folgenden Versuchen defekt war und nicht weiter eingesetzt werden konnte.



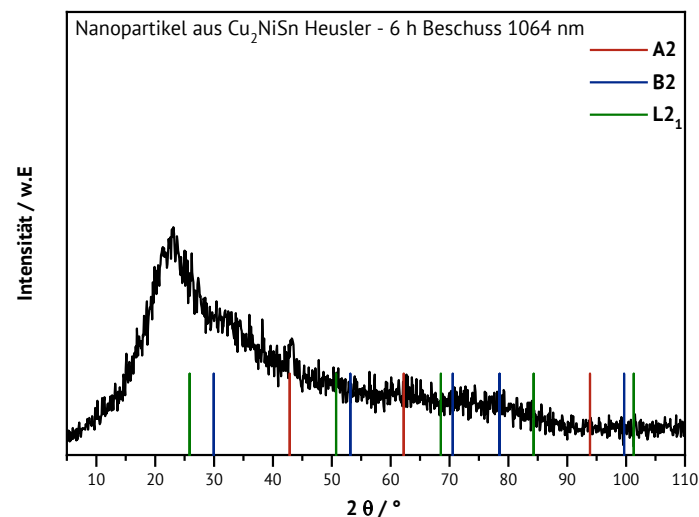
**Abbildung 52: Vergleich des Laser-Targets (oben) mit den Laser-Nanopartikeln auf SiO<sub>2</sub>-Trägermaterial.**

Im direkten Vergleich der Diffraktogramme (siehe Abbildung 52) wurde nach 7 h Laserbeschuss und dem anschließenden Abscheiden auf fumed SiO<sub>2</sub> kein großer Unterschied zum Trägermaterial erkannt. Im ersten Ablationsexperiment konnten etwa 0,5–3 wt.% auf 0,1 g Trägermaterial abgeschieden werden. Bei stärkerer Vergrößerung des Diffraktogramms (siehe Abbildung 53) können die A2-Reflexe der Heusler-Struktur erahnt werden. B2- und L2<sub>1</sub>-Reflexe konnten aufgrund der geringen Beladung nicht gefunden werden. Zudem muss hinzugefügt werden, dass die Nanopartikel nach einer halben Stunde im destillierten Wasser als schwarze Nanopartikel ausfielen (siehe Anhang) und erst im Anschluss auf das Trägermaterial imprägniert werden konnten.



**Abbildung 53: Vergrößerte Ansicht der Laser-Nanopartikel auf  $\text{SiO}_2$ -Trägermaterial.**

In weiteren Experimenten wurden mit einem 1064 nm Nd:YAG-Laser ohne Verdopplerkristall weitere Nanopartikel mittels Ablation gewonnen. Im Diffraktogramm ist aufgrund der geringen Beladung wiederum nur die A2-Phase der Heusler-Legierung gefunden worden (siehe Abbildung 54).

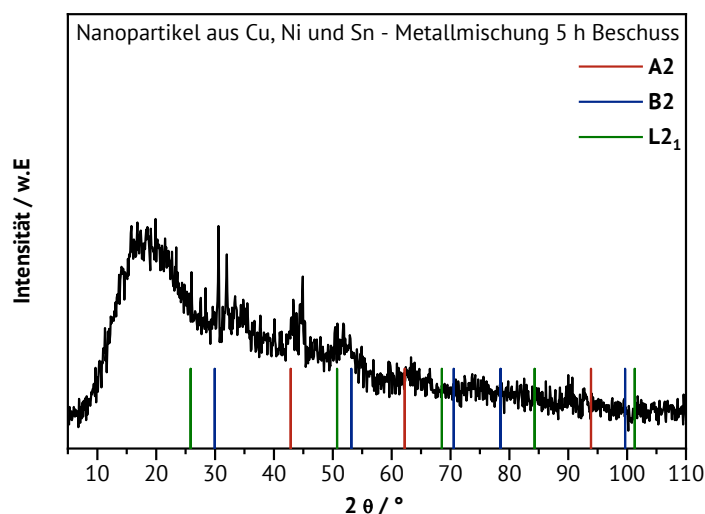


**Abbildung 54: Vergrößerte Ansicht der Laser-Nanopartikel auf  $\text{SiO}_2$ -Trägermaterial, welche mit einem 1064 nm Laser hergestellt wurden.**

In der BASF gemachte STEM-Untersuchungen wiesen darauf hin, dass neben der gewünschten Phase an Heusler-Nanopartikeln noch weitere Metallkombinationen durch das Laserverdampfen entstanden sein mussten. Als Referenz wurde im Weiteren untersucht,



ob sich die Materialien unterscheiden, wenn eine Mischung der Metalle ohne thermische Behandlung einer Ablation unterzogen wurde. Hierbei konnte festgestellt werden, dass sich sehr deutlich andere Reflexe bilden (siehe Abbildung 55). Zudem konnte nach dem Imprägnieren auf das Trägermaterial eine leicht andere Färbung beobachtet werden. Dazu reagierte dieses Material auf einen normalen Magneten, wohingegen  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$ -Heusler eine der wenigen nicht magnetischen Verbindungen darstellt.

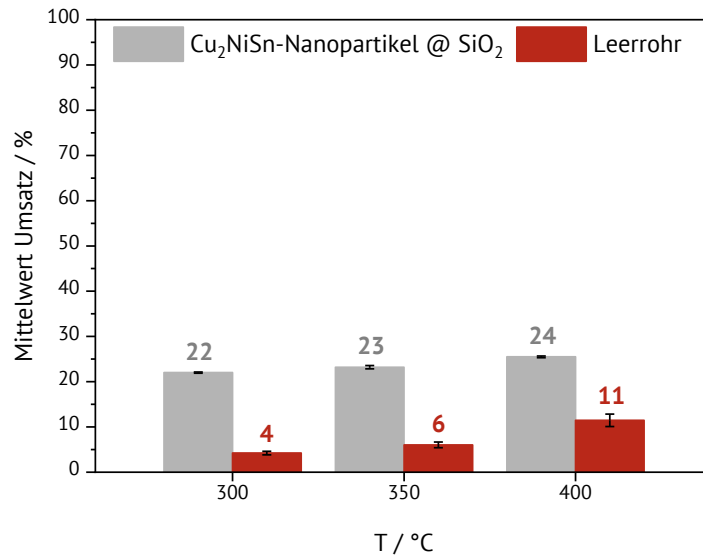


**Abbildung 55: Vergrößerte Ansicht der Laser-Nanopartikel auf  $\text{SiO}_2$ -Trägermaterial. Hierbei wurden die Metalle gepresst und ohne thermische Behandlung als Target verwendet.**

Aufgrund der geringen Ausbeuten und der wenigen sensitiven Analysemethoden wurde dieser Ansatz über die Verbindung  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$  hinaus nicht weiterverfolgt, obgleich durchaus ein Potential mit einem entsprechend geeigneten Laser bestehen würde.

### 5.3.2 PLAL Nanopartikel-Katalysatoren in der $\text{CO}_2$ -Hydrierung

Die Untersuchungen der mittels Ablation auf  $\text{SiO}_2$ -geträgerten Nanopartikel wurden alle in der Fischer-Tropsch-Anlage mit einem  $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnis von 3:1 bei ca. 19 bar durchgeführt. Hierbei muss erwähnt werden, dass von dem pelletierten Katalysator nur 0,4 g im Vergleich zu den üblichen 0,5 g zur Verfügung standen.

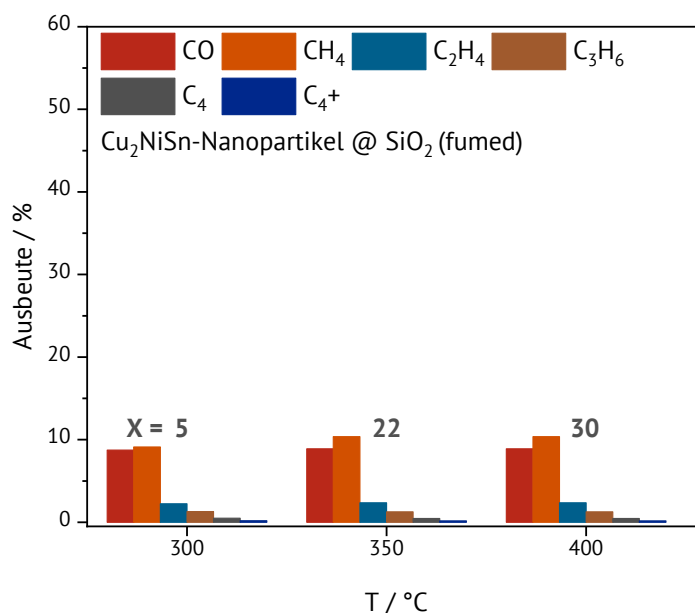


**Abbildung 56:** Gemittelte Umsätze bei drei verschiedenen Temperaturen Cu<sub>2</sub>NiSn-Laser Nanopartikel Nanopartikel auf SiO<sub>2</sub>-Trägermaterial im Vergleich zur gemittelten Leerrohrmessung.

Im Vergleich zur Leerrohrmessung wurde festgestellt, dass der Umsatz deutlich höher war, als das gleiche System ohne Katalysator (siehe Abbildung 56). Hierbei lag der Umsatz zwischen 22 und 25 %.

Bei der Ausbeute, bezogen auf den Umsatz, ist festzuhalten, dass der Hauptanteil der Produkte 9 – 10 % Methan, 8 – 9 % Kohlenmonoxid und ca. 2 % Ethen darstellt. Die höherwertigen Kohlenwasserstoffe bis zu C<sub>4</sub><sup>+</sup> können nur in einstelligen Prozentsatz nachgewiesen werden. Es können bis zu einer C<sub>4</sub><sup>+</sup>-Fraktion kleine Prozentsätze der Ausbeute beobachtet werden (siehe Abbildung 57). Interessanterweise konnten im Leerrohr oder bei Durchgängen mit purem SiO<sub>2</sub>-Trägermaterial nur Kohlenmonoxid und Methan sowie Ethen bei 450 °C gefunden werden. Bei der Betrachtung der Ausbeuten können im Bezug auf Methan und Kohlenmonoxid keine höheren Werte als 10-15 % festgestellt werden. Alle anderen Kohlenwasserstoffe können im einstelligen Prozentbereich nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist dabei, dass der Katalysator selbst nach 24 h kaum Unterschiede im Umsatz und der Produktzusammensetzung zeigt. Was darauf hindeuten könnte, dass keine weitere signifikante Agglomeration der Nanopartikel auf der Oberfläche erfolgte. Aufgrund der relativ geringen Menge an gebildeten C<sub>4</sub><sup>-</sup> und C<sub>4</sub><sup>+</sup>-

Komponenten wurde keine detaillierte Analytik über die genaue Stoffzusammensetzung betrieben.



**Abbildung 57:** Umsatz und Ausbeute der Messung von Cu<sub>2</sub>NiSn-Laser Nanopartikel auf SiO<sub>2</sub>-Trägermaterial bei der fünften Messung in der CO<sub>2</sub>-Hydrierung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.

Bei höheren Beladungen wären diese Katalysatoren sicher ein sehr interessanter Bereich, den es in weiteren Arbeiten zu beleuchten gilt, da hierbei ein breites Produktportfolio beobachtet wurde. Zudem ist die Verteilung der Produkte als sehr interessant zu bewerten.

#### 5.4 Metallisch hergestellte Heusler der Gruppe Cu<sub>2</sub>YZ und X<sub>2</sub>CuZ

Zur Testung der verschiedenen Heusler-Legierungen mittels metallischem Sintern, wurden mehrere Versuche im Rahmen eines Screenings durchgeführt. Dabei wurde versucht so viele Cu<sub>2</sub>YZ-Kombination wie möglich zu erschließen. Hierbei wurde Wert darauf gelegt Katalysatoren ohne die Elemente Pt, Pd, Ru, Rh und Co zu untersuchen. Die untersuchten Katalysatoren können Abbildung 58 entnommen werden. Die erfolgreich

hergestellten Heusler-Legierungen der  $\text{Cu}_2\text{YZ}$  und die Kombination des  $\text{X}_2\text{CuZ}$  wurden anschließend mittels Kugelmühle zu Katalysatoren für die  $\text{CO}_2$ -Hydrierung verarbeitet.

### Metallkombinationen $\text{Cu}_2\text{YZ}$ und $\text{X}_2\text{CuZ}$

$\text{Cu}_2\text{MnAl}$	$\text{Fe}_2\text{CuAl}$	$\text{Cu}_2\text{FeAl}$		
$\text{Cu}_2\text{MnZn}$				
$\text{Cu}_2\text{MnGa}$	$\text{Fe}_2\text{CuGa}$	$\text{Cu}_2\text{FeGa}$		
$\text{Cu}_2\text{MnSn}$	$\text{Fe}_2\text{CuSn}$	$\text{Cu}_2\text{FeSn}$	$\text{Ni}_2\text{CuSn}$	$\text{Cu}_2\text{NiSn}$

Abbildung 58: Mittels thermischem metallischem Sintern untersuchte Metallkombinationen der  $\text{Cu}_2\text{YZ}$ - und  $\text{X}_2\text{CuZ}$ -Heusler-Legierungen.

#### 5.4.1 Screening der $\text{Cu}_2\text{YZ}$ - und $\text{X}_2\text{YZ}$ -Heusler und Herstellung der Katalysatoren

##### $\text{Cu}_2\text{NiSn}$

Analog zu den vorangegangenen Experimenten wurde die  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$ -Kombination mittels metallischem Sintern erforscht und es wurde (siehe Abbildung 59) bei 850 °C, in guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben [34], die korrespondierende Heusler-Legierung erhalten. Dieses Material wurde daraufhin mittels Kugelmühle zerkleinert und auf  $\text{SiO}_2$ -Trägermaterial aufgebracht. Im Fall des 10 wt.% wurde beobachtet, dass die A2- sowie Reste der B2-Phase bei der niedrigen Beladung noch nachgewiesen werden können (siehe Abbildung 25). Zudem wurde noch eine Beladung von 5 wt% und 1 wt.% hergestellt, zwecks der Einordnung in welchem Beladungsbereich die besten Ergebnisse erzielt werden können. Hierbei konnte beobachtet werden, dass in dem 5 wt.% Ansatz nur noch die A2-Reflexe detektiert werden konnten und in dem 1 wt.% Ansatz aufgrund der geringen Beladung die A2-Reflexe nur sehr schwach detektiert wurden (siehe Abbildung 60).

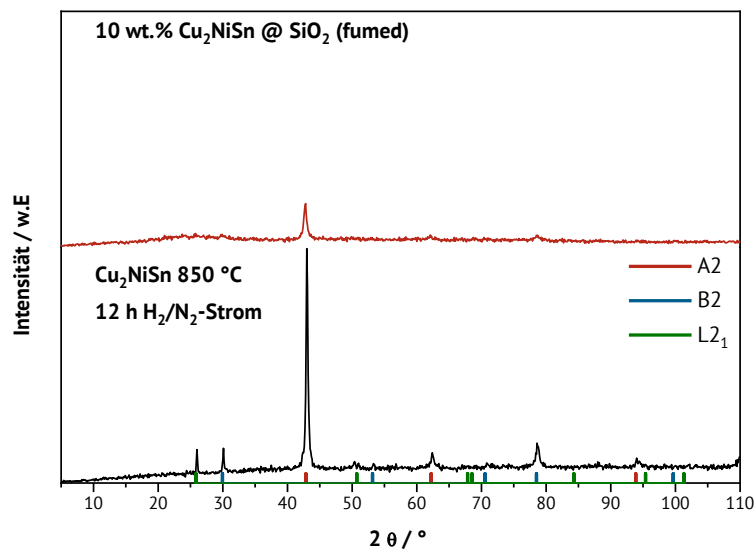


Abbildung 59: Durch thermisches metallisches Sintern zusammen mit den Literaturdaten für die Legierung hergestellte  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$  Heusler-Legierung [34].

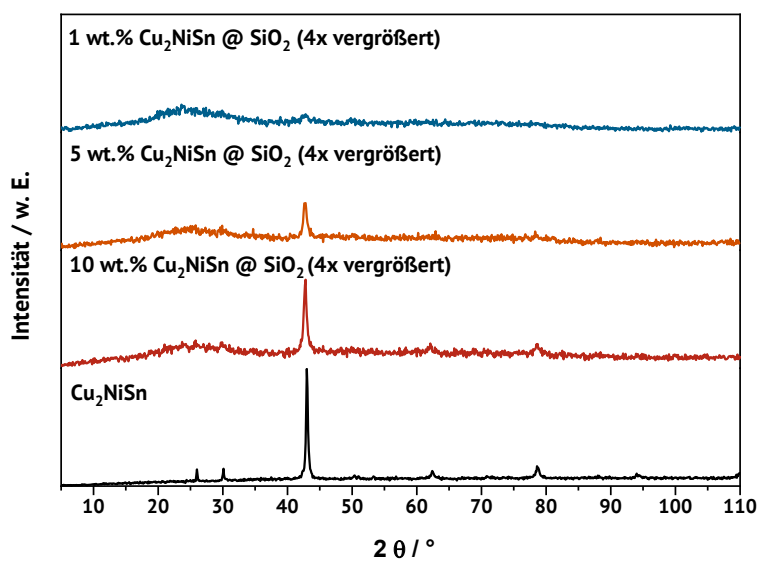
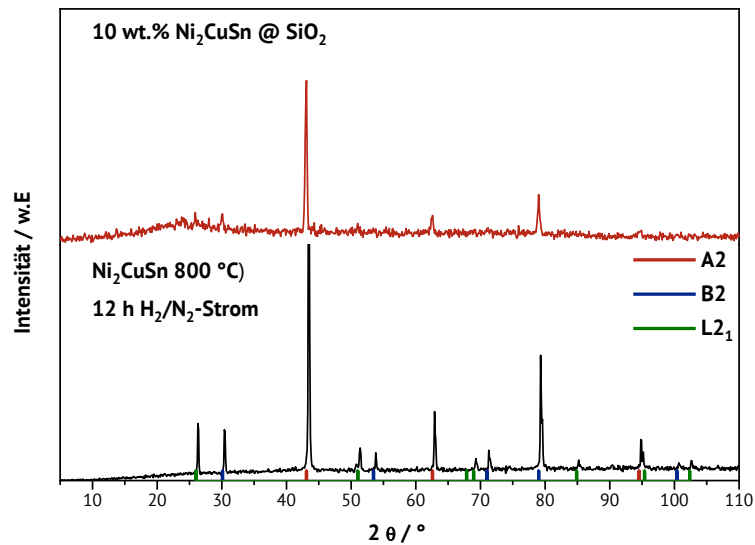


Abbildung 60: Mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle hergestellte  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$  Heusler-Legierung und die passenden Ansätze auf  $\text{SiO}_2$ -Trägermaterial.

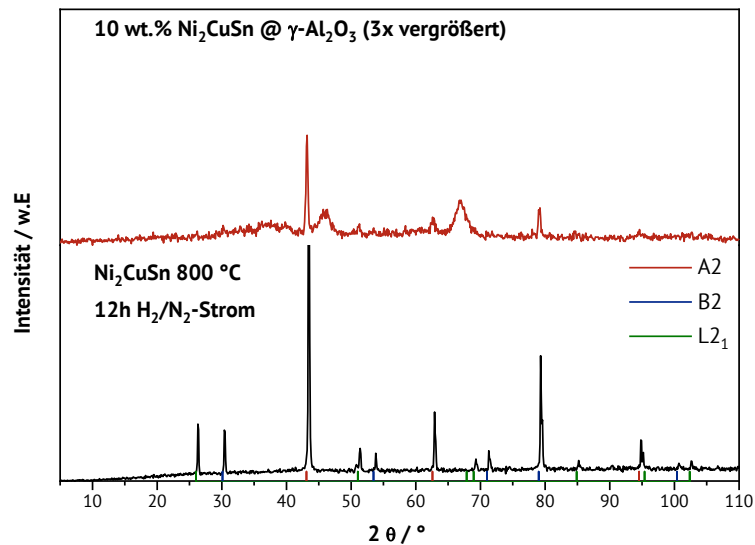
## Ni<sub>2</sub>CuSn

Diese Metallkombination wurde gewählt, um die Effekte des X- und Y-Metalltausches zu untersuchen, da nach Literaturangaben gezeigt werden konnte, dass das X-Atom die maßgebliche Komponente für die Katalyse darstellt und somit die Katalyse verändern könnte [52,54].



**Abbildung 61:** Ni<sub>2</sub>CuSn Heusler-Legierung [135] und der passende 10 wt.% Ansatz auf SiO<sub>2</sub> mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle.

In den erhaltenen Daten wurde gezeigt, dass für 800 °C und 12 h thermisches metallisches Sintern in einer Wasserstoff-Stickstoff-Atmosphäre mit einem Verhältnis von 1:1 eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten [135] für die Ni<sub>2</sub>CuSn-Struktur eintrat (siehe Abbildung 61 unten). Während bei Ni<sub>2</sub>CuSn eine violett-graue Färbung beobachtet wurde, weist Cu<sub>2</sub>NiSn eine silbergraue Färbung auf. Das so erhaltene Material wurde anschließend zerkleinert und zwecks des Vergleiches zu 10 wt.%, 5 wt.% sowie 1 wt.% mittels der Kugelmühle jeweils auf SiO<sub>2</sub> und γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Trägermaterial, aufgetragen. Hierbei sind sowohl bei dem Ansatz mit 10 wt.% auf dem Trägermaterial SiO<sub>2</sub> (siehe Abbildung 61 oben), als auch bei jenem mit dem Trägermaterial γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (siehe Abbildung 62 oben) die A2-, B2- und auch geringe Reflexe der L2<sub>1</sub>-Phase gefunden worden.



**Abbildung 62:**  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$  Heusler-Legierung und der passende 10 wt.% Ansatz auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle.

Bei den Ansätzen auf dem Trägermaterial  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  können weiterhin noch Trägermaterial-spezifische Reflexe bei  $46^\circ$  und  $66^\circ$   $2\theta$  beobachtet werden.

### **$\text{Cu}_2\text{FeAl}$ und $\text{Fe}_2\text{CuAl}$**

Da in der Literatur, wie in Kapitel 3.4.1 erwähnt, für Kupfer eine hohe RWGS-Aktivität und für Eisen eine hohe FTS-Aktivität angegeben wird und diese Heusler-Legierungen und für diese beiden Metalle Heusler-Legierungen beschrieben werden [136], wurde versucht  $\text{Cu}_2\text{FeAl}$ - sowie  $\text{Fe}_2\text{CuAl}$ -Heusler herzustellen. Dazu wurden verschiedene Temperaturprofile mit Endtemperaturen im Bereich von 600-1000 °C untersucht. Es wurde für die Kombination  $\text{Cu}_2\text{FeAl}$  gefunden, dass sie sich anscheinend im Bereich von 600-700 °C bildet und bei höheren Temperaturen zersetzt (siehe Abbildung 63). Außerdem ist festzustellen, dass die A2-Struktur des Eisens bei 43 °C bis zu einer Temperatur von 700 °C immer dominanter wird. Ab 700 °C wird dann wiederum beobachtet, wie die konkurrierende A2-Struktur des  $\alpha\text{-Cu}$  bei 42 °C sich bildet. Die Anwesenheit einer möglichen  $\text{L}_{21}$ -Struktur wurde durch hochauflösende XRDs nicht nachgewiesen. Ein ähnliches Verhalten galt für den inversen Ansatz  $\text{Fe}_2\text{CuAl}$ . Hierbei ist die B2-Struktur ebenfalls nicht mehr oberhalb von 700 °C nachzuweisen (siehe Abbildung 64). Die weiteren Reflexe im Bereich von 42-45 °C können den verschiedenen Spezies des Eisens bei thermischen Phasenübergängen

zugewiesen werden. Die Referenzdaten für die Heusler-Strukturen wurden hierbei rechnerisch anhand der  $\alpha$ -Werte ermittelt.

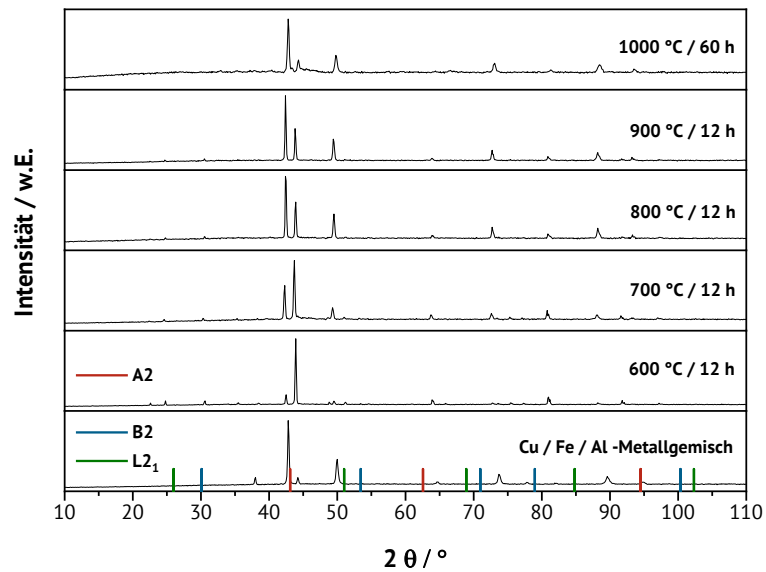


Abbildung 63: Versuche zur Erzeugung des  $\text{Cu}_2\text{FeAl}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.

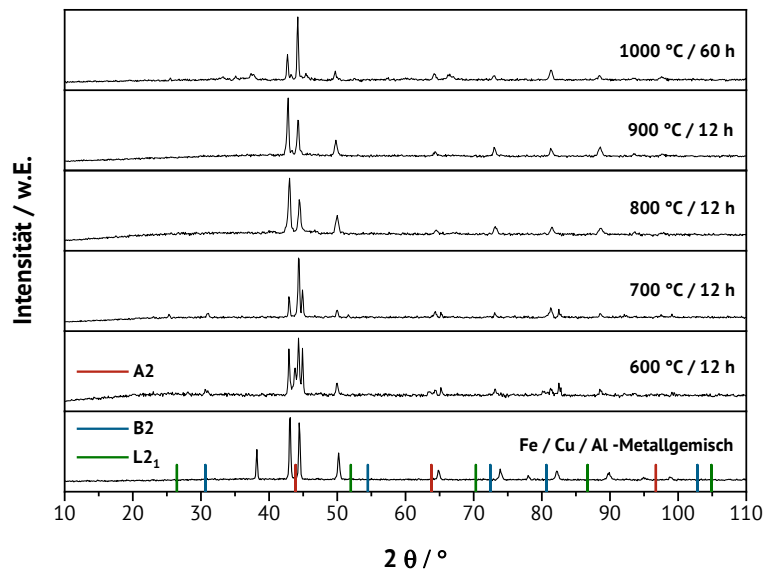
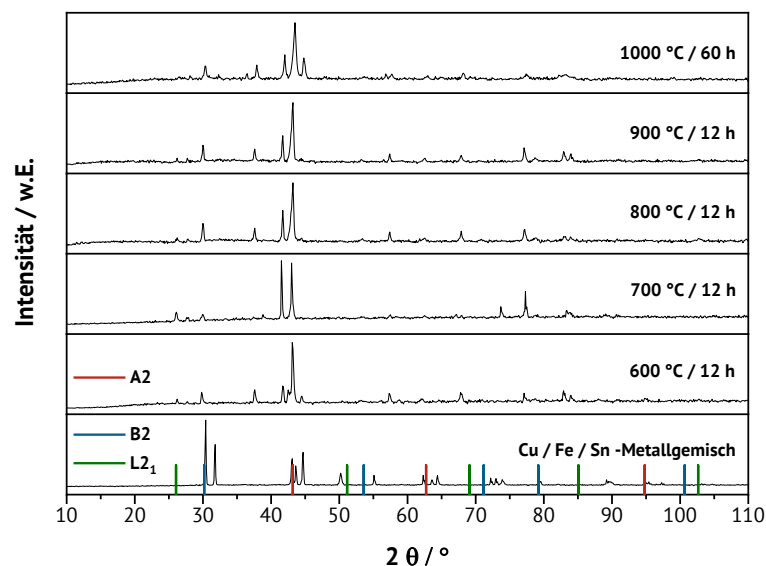


Abbildung 64: Versuche zur Erzeugung des  $\text{Fe}_2\text{CuAl}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.

## $\text{Cu}_2\text{FeSn}$ und $\text{Fe}_2\text{CuSn}$



In dieser Metallkombination wurde Zinn aufgrund seiner Flusseigenschaften und der Eigenschaften der Schmelzpunktniedrigung als Z-Element gewählt. Dabei wurde auf einen ähnlichen Effekt wie bei  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$  gehofft. Es konnte nachgewiesen werden, dass sich schon ab 600 °C eine B2-Phase im Rahmen eines  $\text{L1}_0$ -Gitters ausbilden konnte, welche einer  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  Phase zugeschrieben wurde (siehe Abbildung 65) [137]. Diese Phase wurde anhand der Reflexe bei 30 ° und 41 ° festgestellt. Dieser Trend zur  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ -Phasebildung ist mit steigender Temperatur intensiver wahrzunehmen. Bei 1000 °C wurde zudem festgestellt, wie sich ein zweiter Reflex im Bereich von 45 ° ausbildet, welcher der A2-Phase des  $\alpha$ -Eisens zugeschrieben wurde, wohingegen der A2-Reflex bei 42 ° in allen Messungen der A2- Phase des Kupfers zuzuordnen ist.



**Abbildung 65: Versuche zur Erzeugung des  $\text{Cu}_2\text{FeSn}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.** Eine ähnliche Phasenbildung wurde auch bei der  $\text{Fe}_2\text{CuSn}$ -Legierung beobachtet. Interessanterweise ist hier der Trend eher umgekehrt und es werden bei niedrigen Temperaturen von 600-700 °C die unterschiedlichen A2-Phasen des Eisens und des Kupfers gefunden, welche sich nicht überlagern (siehe Abbildung 66). Die ebenfalls auftauchende B2-Phase ist wiederum der  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ -Phase zuzuschreiben. Daher wurden diese Materialien in der weiteren katalytischen Betrachtung ausgelassen.

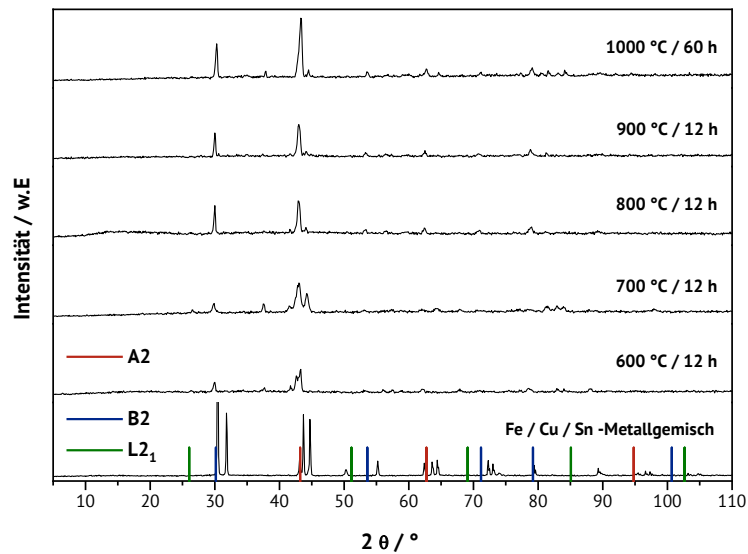


Abbildung 66: Versuche zur Erzeugung des  $\text{Fe}_2\text{CuSn}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.

## $\text{Cu}_2\text{FeGa}$ und $\text{Fe}_2\text{CuGa}$

Als letzter Versuch wurde Gallium als Z-Atom eingesetzt, um einen Heusler zu erhalten. Aufgrund der flüssigen Natur von metallischem Gallium, ist hierbei auf Galliumoxid gesetzt worden. Hierbei wurde festgestellt, dass bei  $\text{Cu}_2\text{FeGa}$  erst ab einer Temperatur von 700 °C eine Phasenbildung einsetzt. Es konnte keine B2-Phase gefunden werden. Die A2-Phasen von Eisen und Kupfer wurden ebenfalls beobachtet und es treten zudem einige Eisen-Gallium-Phasen auf. So wurde ab 700 °C eine Bildung von  $\text{Fe}_{70}\text{Ga}_{30}$  mit der korrespondierenden A3-Phase nachgewiesen, welche nach Literaturangaben im Eisen-Gallium-Phasendiagramm bis 800 °C zu finden ist [138]. Oberhalb von diesem Temperaturfenster wurde beobachtet, wie sich nur noch die A2-Phase gebildete, bis es bei 900–1000 °C zur Bildung einer weiteren Phase kam, welche jener der Phase  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  gut entspricht [138,139].  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  wird durch seine Besetzung der Y-Position mit einem weiteren Eisenatom als Pseudo-Heusler bezeichnet und in der Literatur mit den Raumgruppen  $\text{L}_{12}$  und  $\text{DO}_3$  dargestellt, was als Erklärung für die Reflexe im Bereich von 40 °–43 ° interpretiert wurde (siehe Abbildung 67) [138–140]. Ein ähnliches Verhalten in den verschiedenen Temperaturfenstern ist wiederum im Bezug auf  $\text{Fe}_2\text{CuGa}$  zu beobachten (siehe Abbildung 68). Bei

keinem der Versuche konnte eine Heusler-Phase gefunden werden, weswegen diese Metallkombination nicht weiter in der Katalyse berücksichtigt wurde.

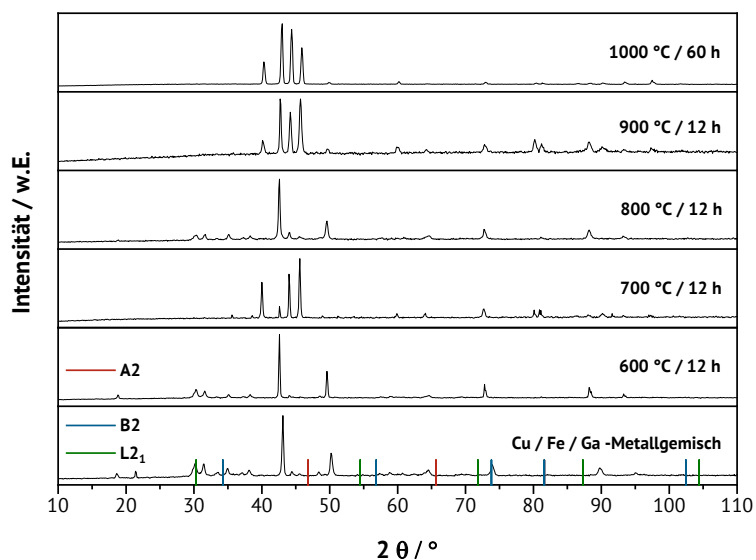


Abbildung 67: Versuche zur Erzeugung des  $\text{Cu}_2\text{FeGa}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.

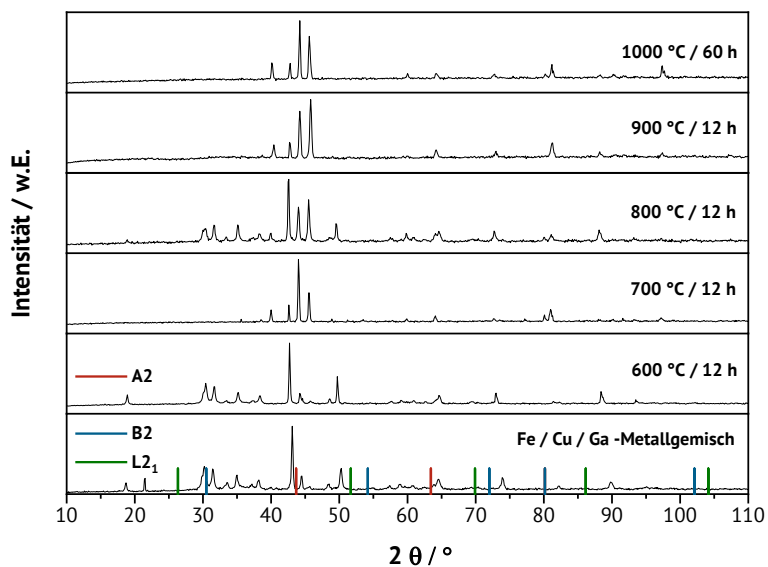
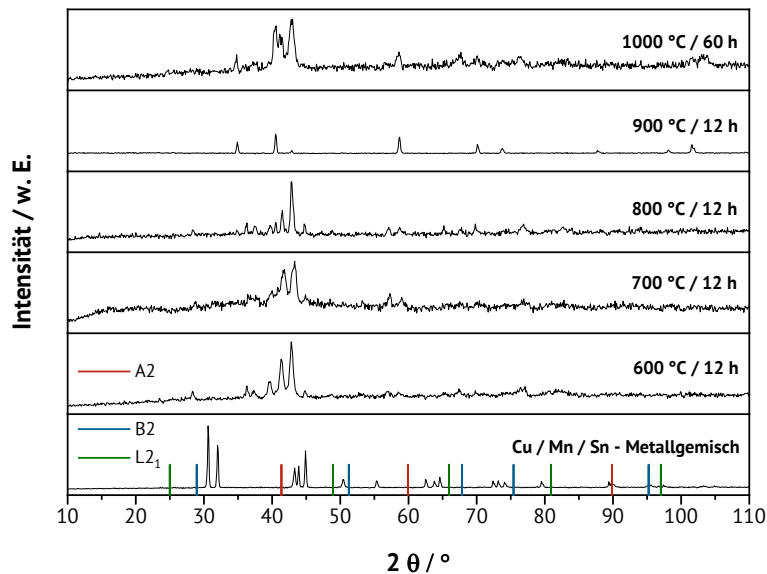


Abbildung 68: Versuche zur Erzeugung des  $\text{Fe}_2\text{CuGa}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.

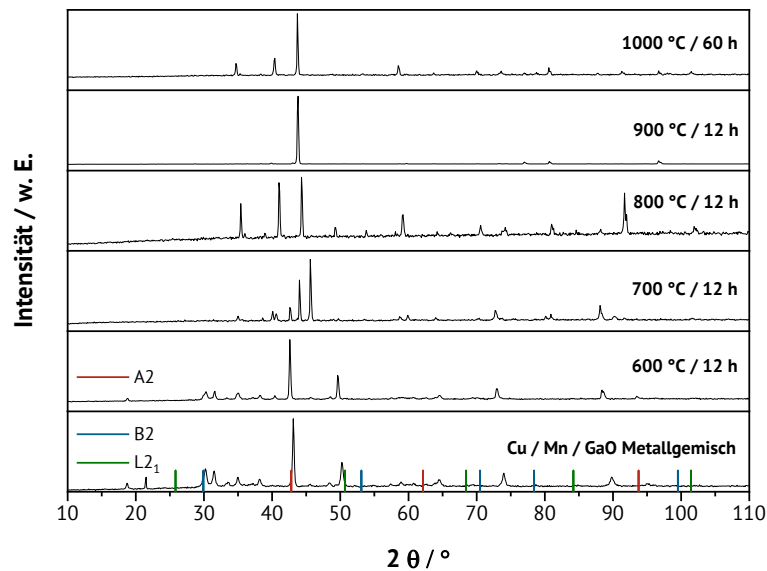
## **Cu<sub>2</sub>MnSn, Cu<sub>2</sub>MnGa und Cu<sub>2</sub>MnZn**

Als weitere potentiell interessante Reihe für Heusler-Legierungen wurden Cu<sub>2</sub>MnZ-Legierungen untersucht. Hierbei wurde auf die inversen Versuche des Mn<sub>2</sub>CuZ verzichtet, da für diese Versuche nur theoretische Daten vorlagen. Im Fall von Cu<sub>2</sub>MnSn konnte fast keine Phasenbildung festgestellt werden und zudem wiesen diese Materialien ein schlechtes Signal / Rauschen-Verhältnis auf. Bei diesen Versuchen konnte ein Größenwachstum der Heusler-Münzen nach der thermischen Behandlung ab 600 °C beobachtet werden. Hierbei konnte allerdings keine B2- oder L2<sub>1</sub>-Phase gefunden werden, weshalb diese Materialien bei der Katalyse nicht weiter untersucht wurden (siehe Abbildung 69).



**Abbildung 69: Versuche zur Erzeugung des Cu<sub>2</sub>MnSn-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.** Im Fall der Metallkombination Cu<sub>2</sub>MnGa wurde versucht die literaturbekannten Heusler-Legierung unter Zuhilfenahme von GaO und dem metallischen Kupfer wie auch metallischen Mangan zu erzeugen. Hierbei konnte, ähnlich wie bei den Cu<sub>2</sub>FeGa-Versuchen festgestellt werden, dass die Legierung erst ab einer Behandlung von 700 °C nachgewiesen werden konnte. Es konnte von diesem Heusler nur die A2-Phase des Kupfers bis 1000 °C beobachtet werden. Zwischen 700 und 800 °C können nach Literaturangaben zudem für 40 °-43 ° noch potentielle (Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>0,25</sub>)<sub>2</sub>Mn- / CuMn<sub>2</sub>-Phasen entnommen werden (siehe Abbildung 70, 700°C 12h). Seitens der Literatur können die

Reflexe ab 800–1000 °C durch einen Zerfall in  $\delta$ -Mn bei 42 ° und Ga bei 34 °C erklärt werden. Diese Metallkombination wurde aufgrund der fehlenden Heusler-Phase nicht weiter für die Katalyse betrachtet (siehe Abbildung 70).



**Abbildung 70: Versuche zur Erzeugung des  $\text{Cu}_2\text{MnGa}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.** Bei den Versuchen mit Zink als Z-Atom konnte keine B2- oder L2<sub>1</sub>-Phase gefunden werden. Zudem konnte ab 700 °C ein zunehmendes Sublimieren des Zinks beobachtet werden, welches zur Kontamination des Reduktionssystems führte. Daher wurde diese Versuchsreihe vorzeitig abgebrochen und das Metall Zink für weitere Versuche nicht mehr in Betracht gezogen. (siehe Abbildung 71)

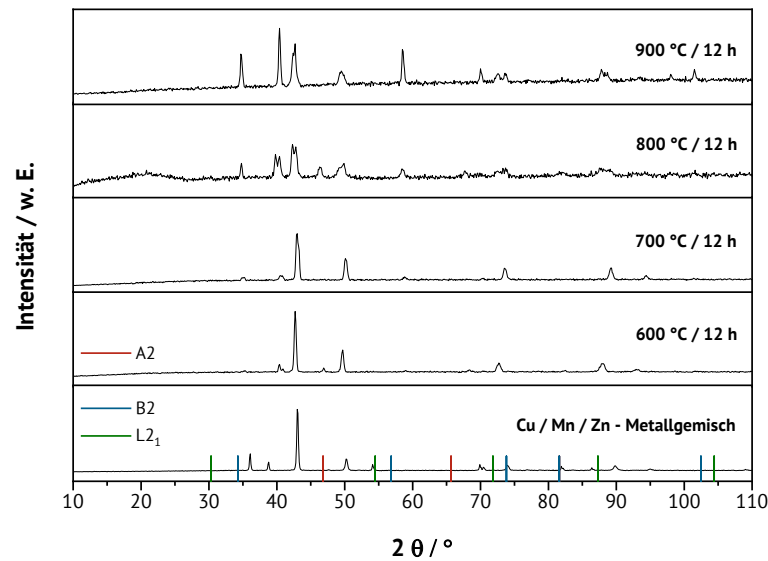


Abbildung 71: Versuche zur Erzeugung des  $\text{Cu}_2\text{MnZn}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.

## $\text{Cu}_2\text{MnAl}$

Mit der Ur-Heusler-Kombination  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , welche von Fritz Heusler 1903 entdeckt wurde, wurde eine weitere Metallkombination untersucht [23]. Zur Untersuchung wurde wiederum eine Testreihe mit verschiedenen Ansätzen im Temperaturbereich von 600–1000 °C durchgeführt.

Dabei wurde die A2-, B2- und  $L2_1$ - Phase schon ab 600 °C beobachtet [141]. Allerdings konnten bis 900 °C verschiedene Mangan- und Aluminium-Fremdphasen nachgewiesen werden (siehe Abbildung 72). Für den Einsatz in der Katalyse wurde auf dieser Basis ein Material bei 900 °C hergestellt (siehe Abbildung 73).

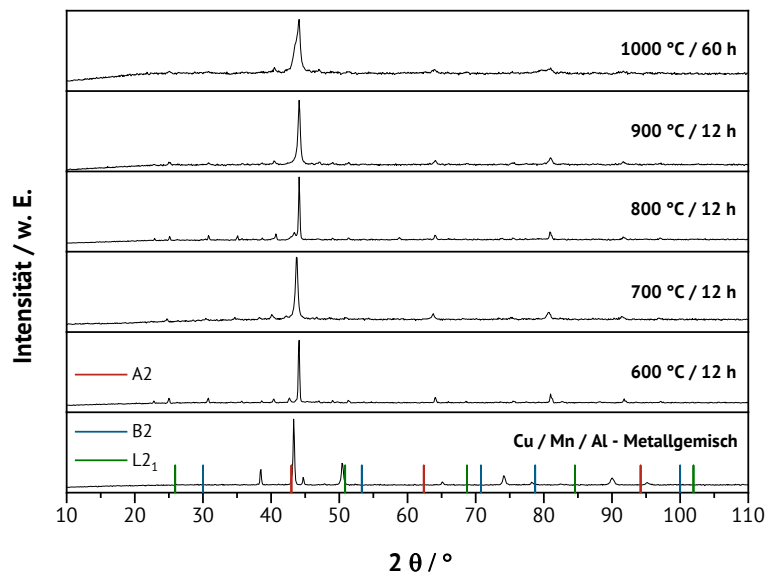


Abbildung 72: Die verschiedenen Temperaturbehandlungen zur Erzeugung des Cu<sub>2</sub>MnAl-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.

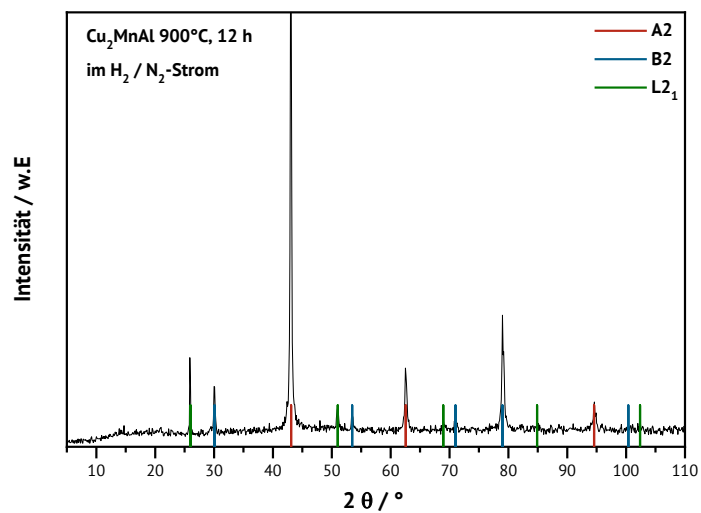
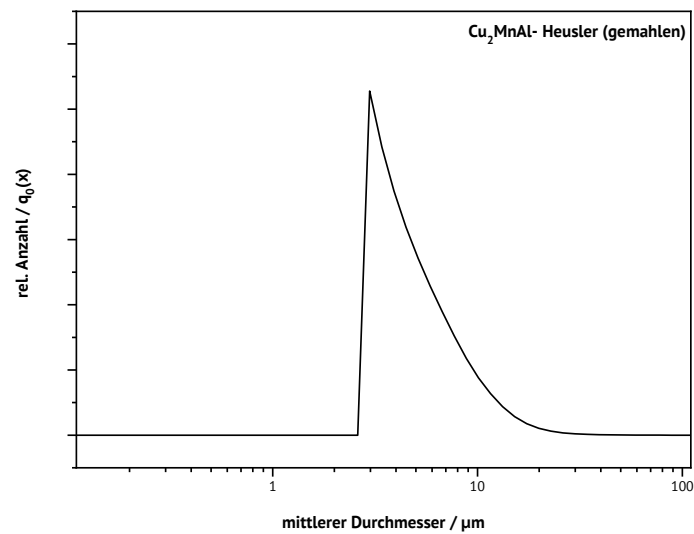


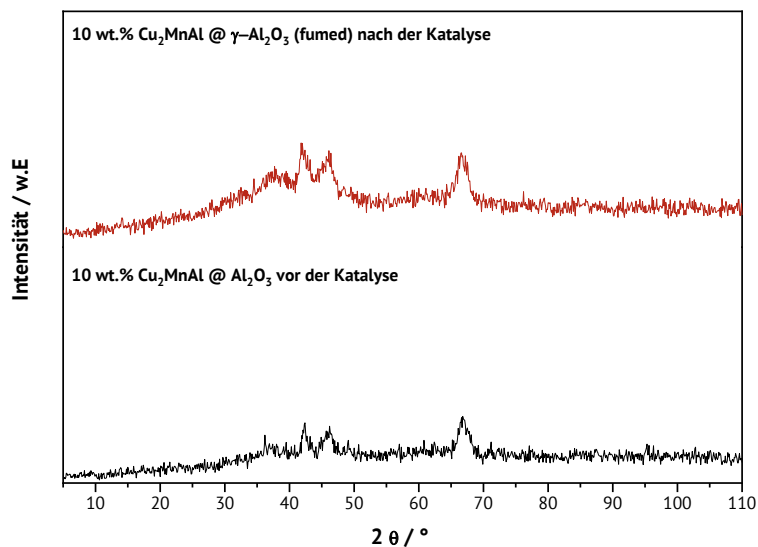
Abbildung 73: Cu<sub>2</sub>MnAl-Heusler mittels thermischem metallischem Sintern [141].



**Abbildung 74: Partikelgrößenverteilungs-Messung des in der Kugelmühle gemahlenen Cu<sub>2</sub>MnAl-Heuslers.**

Im Anschluss an die Herstellung wurde das Material zerkleinert und mittels Partikelgrößenverteilungs-Messung analysiert. Hierbei wurde gefunden, dass die größte relative Anzahl bei einer Partikelgröße von 2,9 µm gemessen werden konnte (siehe Abbildung 74). Für die weitere Anwendung in der Katalyse wurde dieses Material mittels Kugelmühle auf 5-6 µm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägermaterial aufgebracht (siehe Abbildung 75). Vor der Katalyse sowie nach der Katalyse konnten keine Unterschiede in den Pulverdiffraktogrammen festgestellt werden.





**Abbildung 75:** Cu<sub>2</sub>MnAl Heusler-Legierung 10 wt.% auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor und nach der Katalyse.

Zusammenfassend konnten eine Heusler-Legierungen für Cu<sub>2</sub>NiSn, Ni<sub>2</sub>CuSn und Cu<sub>2</sub>MnAl erreicht werden. Bei Fe<sub>2</sub>CuAl resp. Cu<sub>2</sub>FeAl und Fe<sub>2</sub>CuSn resp. Cu<sub>2</sub>FeSn konnten nur B2- und A2- Phasen festgestellt werden. Im Fall von Cu<sub>2</sub>MnZn konnte, aufgrund des Sublimierens von metallischem Zink, keine sinnvolle Phasenaufklärung erfolgen, weshalb nur andere Strukturen nachgewiesen werden konnten. Bei allen weiteren Kombinationen wurden keine Phasen oberhalb der A2-Phase detektiert (siehe Abbildung 76).

### Metallkombinationen Cu<sub>2</sub>YZ und X<sub>2</sub>CuZ

Cu <sub>2</sub> MnAl	Fe <sub>2</sub> CuAl	Cu <sub>2</sub> FeAl		
Cu <sub>2</sub> MnZn				
Cu <sub>2</sub> MnGa	Fe <sub>2</sub> CuGa	Cu <sub>2</sub> FeGa		
Cu <sub>2</sub> MnSn	Fe <sub>2</sub> CuSn	Cu <sub>2</sub> FeSn	Ni <sub>2</sub> CuSn	Cu <sub>2</sub> NiSn
<div> <div>L2<sub>1</sub></div> <div>B2</div> <div>A2</div> <div>Andere Strukturen</div> </div>				

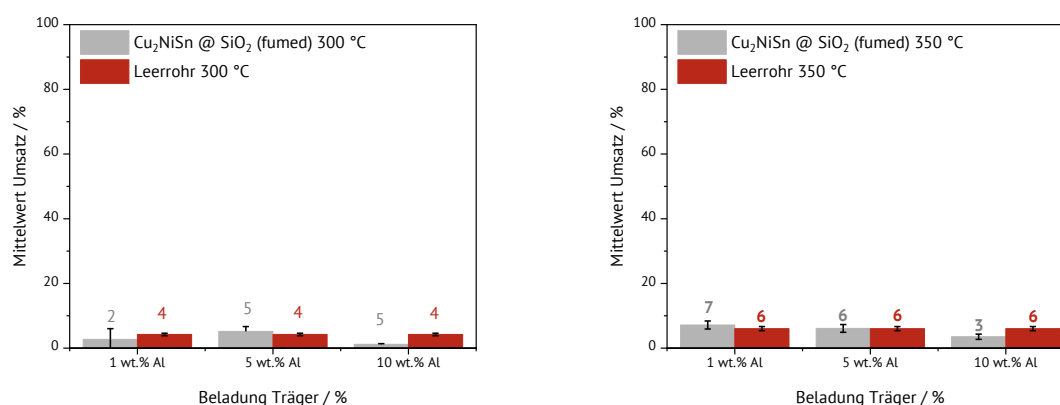
**Abbildung 76:** Metallkombinationen der Cu<sub>2</sub>YZ und X<sub>2</sub>CuZ Heusler-Legierungen mit der passenden Phasenklassifizierung, welche erreicht werden konnte.

## 5.4.2 Katalytische Untersuchungen der $\text{Cu}_2\text{YZ}$ - und $\text{X}_2\text{CuZ}$ -Heusler

Aus Gründen der leichteren Vergleichbarkeit und der Übersichtlichkeit werden die Umsätze für die Katalyse im Folgenden gemittelt dargestellt, und die Ausbeuten bei der jeweiligen fünften Messreihe ausgegeben. Alle einzelnen Auswertungen können dem Anhang in Kapitel 8.5.1 entnommen werden.

### $\text{Cu}_2\text{NiSn}$

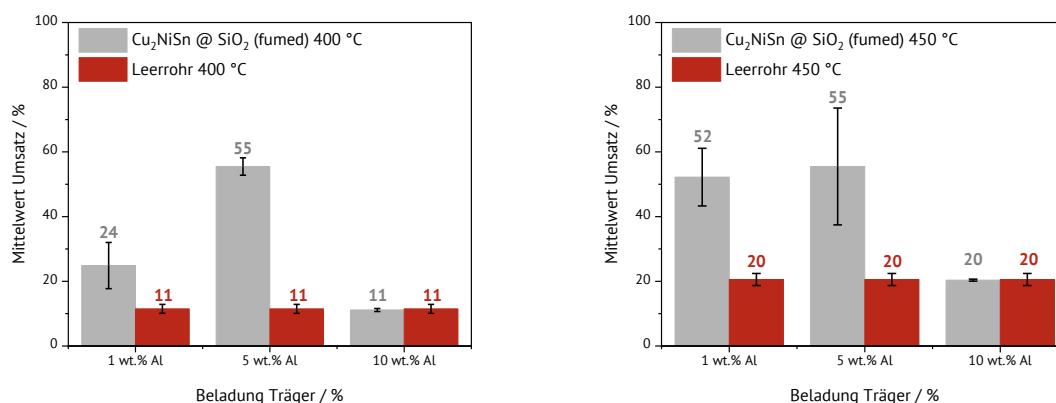
In den Untersuchungen des Reaktionen für den Katalysator  $\text{Cu}_2\text{NiSn}@ \text{SiO}_2$  konnte nachgewiesen werden, dass bei 300 °C und bei 350 °C die Umsätze für 1–10 wt.% Beladung nach Betrachtung möglicher Messfehler im Bereich der Leerrohrmessungen lagen, was auf keine signifikante Umsatzsteigerung hindeutet (siehe Abbildung 77).



**Abbildung 77:** Mittelwerte der Umsätze der  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$ -Katalysatoren bei 300 °C und 350 °C im Vergleich zu den Leerrohrmessungen.

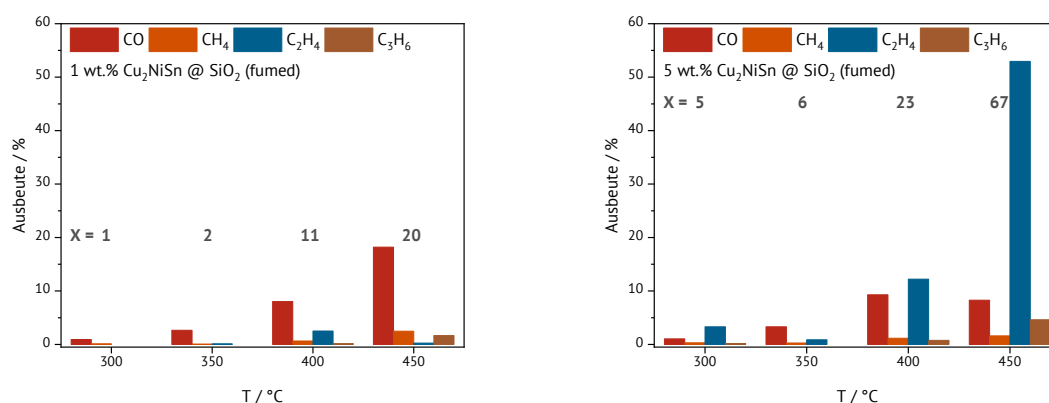
Interessanterweise konnte für die Umsätze bei 400 °C sowie 450 °C eine andere Verteilung des Umsatzes beobachtet werden. So konnte für 1 wt.%  $@ \text{SiO}_2$  ein gemittelter Umsatz von 25 % und für 5 wt.%  $@ \text{SiO}_2$  ein gemittelter Umsatz von 55 % gemessen werden. Ein ähnliches Verhalten konnte auch bei den 450 °C Messungen beobachtet werden. Hier betrugen die gemittelten Umsätze 52 % für 5 wt.%  $@ \text{SiO}_2$  und weiterhin 55 % für 5 wt.%  $@ \text{SiO}_2$ . Für die 10 wt.%  $@ \text{SiO}_2$ -Proben konnte dabei sowohl für 400 °C als auch für 450 °C

kein nennenswerter Umsatz oberhalb der Leerrohrmessung festgestellt werden (siehe Abbildung 78).



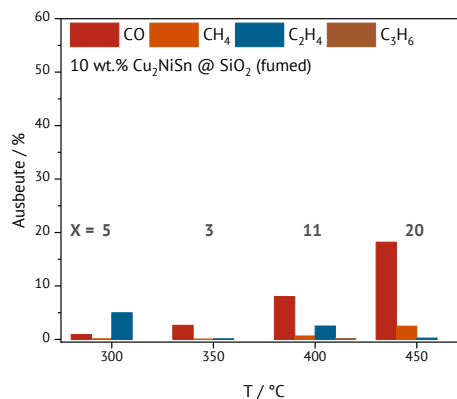
**Abbildung 78:** Mittelwerte der Umsätze der Cu<sub>2</sub>NiSn-Katalysatoren bei 400 °C und 450 °C im Vergleich zu den Leerrohrmessungen.

Bei der Betrachtung der Ausbeuten für die 1 wt.% und 5 wt.% @SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren wurde beobachtet, wie die Produktverteilung für 300 °C mit den Hauptprodukten Kohlenmonoxid und Methan Ähnlichkeiten zur Produktverteilung der Blindmessung des Leerrohrs aufweist, was ebenfalls durch die vergleichsweise niedrigen Umsätze bestätigt wurde. Ab 350 °C ist zudem ein ähnlicher Trend mit vergleichsweise niedrigen Umsätzen zu finden (siehe Abbildung 79, links). Bei 400 °C–450 °C wurde bei beiden Katalysatoren die Bildung größerer Anteile von Ethen beobachtet. Dabei wird mit Blick auf den 5 wt.% @SiO<sub>2</sub>-Katalysator eine deutlich erhöhte Ausbeute des Ethens bei gleichzeitig deutlich erhöhtem Umsatz gegenüber dem Blindversuch festgestellt (siehe Abbildung 79, rechts).



**Abbildung 79:** Ausbeuten bei 300 °C–450 °C von Cu<sub>2</sub>NiSn-Katalysatoren mit 1 wt.% und 5 wt.% Beladung auf SiO<sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.

Wie bereits zuvor erwähnt, konnte bei 10 wt.% @SiO<sub>2</sub> kein signifikanter Umsatz im Vergleich zu den Blindmessungen festgestellt werden, was auch im Hinblick auf die Produkte beobachtet wurde. Die Umsätze und Produktzusammensetzungen entsprechen weitestgehend den Blindmessungen (siehe Abbildung 80).



**Abbildung 80:** Mittlere Produktselektivität bei 300 °C–450 °C von Cu<sub>2</sub>NiSn-Katalysatoren mit 10 wt.% Beladung auf SiO<sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.

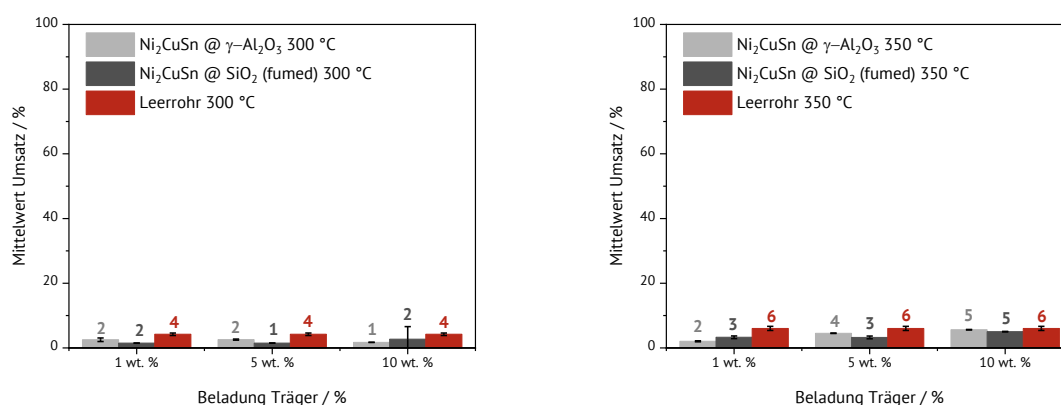
Was als interessante Erkenntnis aus den Produktselektivitäten mit Cu<sub>2</sub>NiSn zusammenfassend festgestellt wurde ist, dass bei dem 5 wt.% @SiO<sub>2</sub>-Katalysator weniger Methan, dafür jedoch relativ viel Ethen gebildet wurde. Dies spricht für einen starken RWGS-Einfluss des Kupfers bei höheren Temperaturen und für die Hydriereinflüsse des Nickels. In der Literatur wird für Kupfer als Metall diese Affinität zu RWGS aufgeführt [65,142,143]. Zudem wurde die verminderte Methanbildung bei Ni-Cu-Legierungen in der Literatur auf die schlechtere Dissoziation von CO<sub>2</sub> zu CO und außerdem auf die darauf folgende schlechte Hydrierung von Kohlenmonoxid in Ni-Cu-Legierungen zurückgeführt [144,145]. Teilweise scheint es durch das zu legierte Zinn aber möglich zu werden, bei höheren Temperaturen diese potentielle Limitierung in Richtung C<sub>2</sub>-Fraktion zu überwinden.

## Ni<sub>2</sub>CuSn

Zur Überprüfung der Effekte des Cu<sub>2</sub>NiSn und der in der Literatur beschriebenen Effekte, dass das X-Atom maßgeblich für die Katalyse sei und die weiteren Elemente nur Promotor- und Elektronen-bereitstellenden Charakter haben [52,53,146], wurde die Ni<sub>2</sub>CuSn

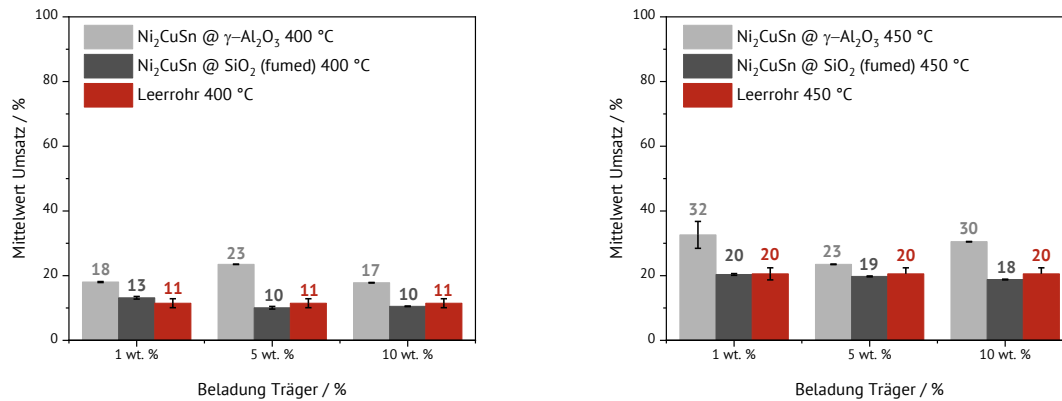
Heusler-Legierung in der Katalyse eingesetzt. Zum Vergleich der Trägermaterialien wurden sowohl  $\text{SiO}_2$ -geträgerte als auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -geträgerte Katalysatoren in der Katalyse eingesetzt.

Bei der Betrachtung der Umsätze wurde festgestellt, dass sowohl die Werte für die Katalysatoren 1-10 wt.% @ $\text{SiO}_2$  als auch 1-10 wt.% @ $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 300 °C und bei 350 °C unterhalb der Umsätze des Blindversuches liegen.



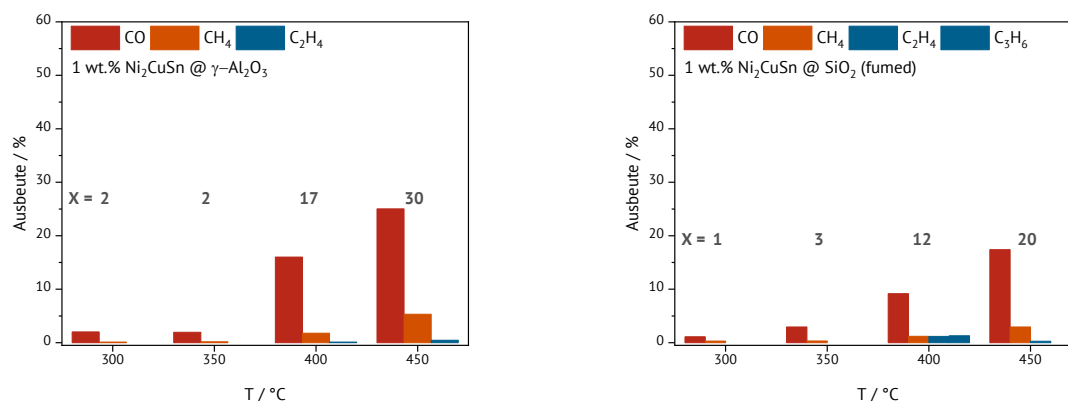
**Abbildung 81: Mittelwerte der Umsätze der  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$ -Katalysatoren bei 300 °C und 350 °C im Vergleich zu den Leerrohrmessungen.**

Im Gegensatz dazu wurde bei 400 °C beobachtet, dass die Aluminium-geträgerten Katalysatoren einen höheren gemittelten Umsatz zeigen, als der Blindversuch. So ist für 1 wt.% @ $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 10 wt.% @ $\text{Al}_2\text{O}_3$  jeweils etwa 18 % Umsatz zu finden. Für 5 wt.% @  $\text{Al}_2\text{O}_3$  war ein leicht erhöhter Umsatz mit 23 % beobachtbar. Dabei werden können die  $\text{SiO}_2$ -basierenden Katalysatoren den Umsatz des Blindversuchs nicht übersteigen (siehe Abbildung 82, links). Vergleichbares war bei der Umsatzuntersuchung bei 450 °C feststellbar. Der Umsatz von 5 wt.% @ $\text{Al}_2\text{O}_3$  bleibt mit 23 % gleich der Leerrohrmessung, aber sowohl für 1 wt.% @ $\text{Al}_2\text{O}_3$  als auch für 10 wt.% @  $\text{Al}_2\text{O}_3$  können höhere Umsätze mit 32 % resp. 30 % festgestellt werden. Der Trend wurde bei den  $\text{SiO}_2$ -basierenden Katalysatoren nicht wahrgenommen (siehe Abbildung 82, rechts).



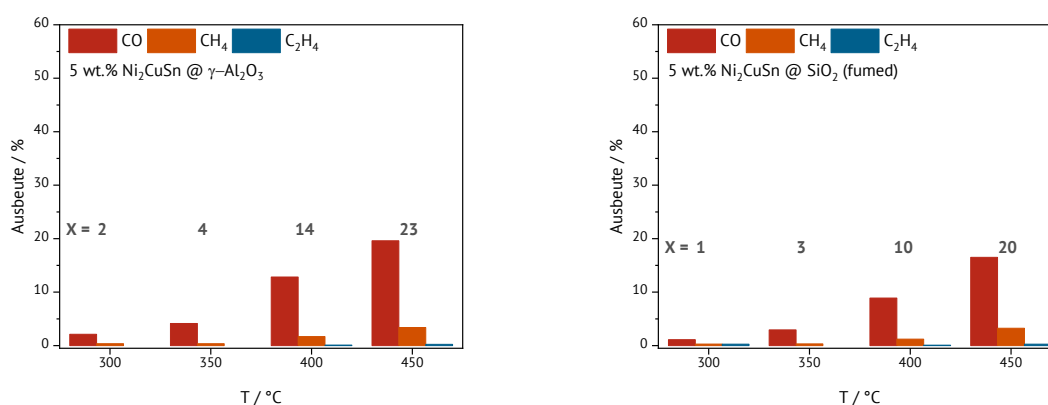
**Abbildung 82: Mittelwerte der Umsätze der Ni<sub>2</sub>CuSn-Katalysatoren mit γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und SiO<sub>2</sub>-Trägermaterial bei 400 °C und 450 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.**

Mit Blick auf die Ausbeute konnte beobachtet werden, dass sich die Ni<sub>2</sub>CuSn-Katalysatoren so verhielten, wie in der Literatur für Ni-Cu-Legierungen beschrieben und es sich somit bei dem Hauptprodukt mit großem Abstand um Kohlenmonoxid handelte [144,145]. Bei den Katalysatoren für 1 wt.% Beladung können neben dem stark gebildeten Kohlenmonoxid mit Ausbeuten von bis zu 30 %, noch geringe Mengen an Methan und Spuren von Ethen für die Katalysatoren gefunden werden. Bei höheren Temperaturen wurde hierbei ein höherer Umsatz als bei den Blindversuchen festgestellt. Außerdem zeigte sich, dass trotz höherem Umsatz und höherer Ausbeute bei den auf Aluminiumoxid-basierenden Katalysatoren eine ähnliche Produktverteilung festgestellt werden konnte (siehe Abbildung 83).



**Abbildung 83:** Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Ni<sub>2</sub>CuSn-Katalysatoren mit 1 wt.% Beladung auf γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.

Die Katalysatoren mit 5 wt.% Beladung wurden sowohl auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägermaterial als auch auf SiO<sub>2</sub>-Trägermaterial als sehr ähnlich in ihrer Ausbeute und im Umsatz beobachtet. Somit ist hier wieder Kohlenmonoxid als Hauptprodukt sowie eine kleine Fraktion von Methan und Spuren von Ethen nachweisbar (siehe Abbildung 84). Wie zuvor dargestellt, konnten hier ab 400 °C nur geringe Mengen mehr Umsatz als im Vergleich zu den Leerrohrmessungen gefunden werden, was auf nahezu Leerrohrumsatz hindeutet.



**Abbildung 84:** Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Ni<sub>2</sub>CuSn-Katalysatoren mit 5 wt.% Beladung auf γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.

Wiederum ein ähnliches Verhalten konnte für die Katalysatoren mit 10 wt.% Beladung sowohl auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägermaterial als auch auf SiO<sub>2</sub>-Trägermaterial festgestellt werden. So zeichnet sich 10 wt.% @Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch die höchste Kohlenmonoxid-Ausbeute aus (siehe Abbildung 85, links), während SiO<sub>2</sub> auf dem Niveau der Leerrohrmessung verbleibt. Allgemein ist festzuhalten, dass bei beiden Trägermaterialien, bis auf geringe

Schwankungen, ein ähnliches Produktspektrum entsteht, was Literaturangaben zufolge den bi-metallischen Legierungen entspricht. Allerdings konnte ebenfalls nachgewiesen werden, dass die Aluminiumoxid-geträgerten Katalysatoren geringe Mengen mehr Umsatz im Vergleich zu den unterdurchschnittlichen Siliziumdioxid-geträgerten Katalysatoren aufwiesen.

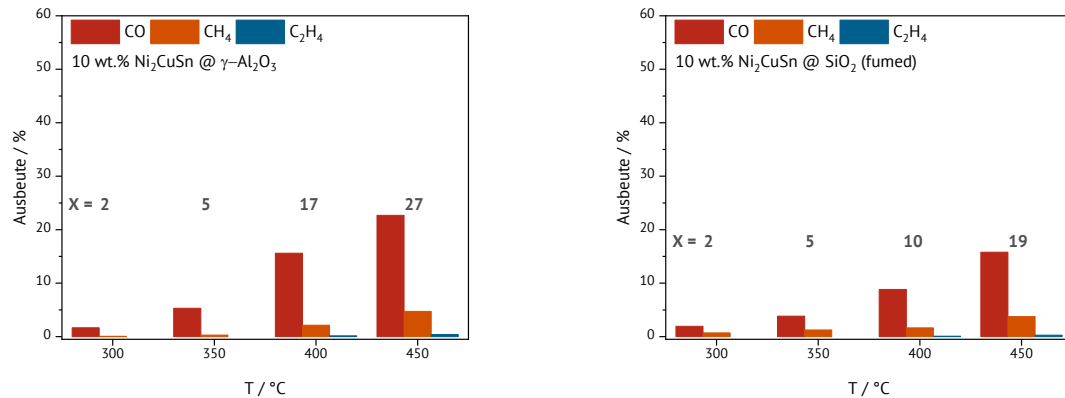


Abbildung 85: Ausbeuten bei 300–450 °C von Ni<sub>2</sub>CuSn-Katalysatoren mit 10 wt.% Beladung auf γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.

## Cu<sub>2</sub>MnAl

Bei der „Ur“-Heusler-Legierung Cu<sub>2</sub>MnAl wurden die Beladungen 1 wt.% und 10 wt.% auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägermaterial untersucht. Dabei konnte herausgefunden werden, dass 1 wt.% @Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 350–450 °C einen erhöhten Umsatz zeigte, wohingegen bei 1 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 350–400 °C ein noch höherer Umsatz nachgewiesen werden konnte.

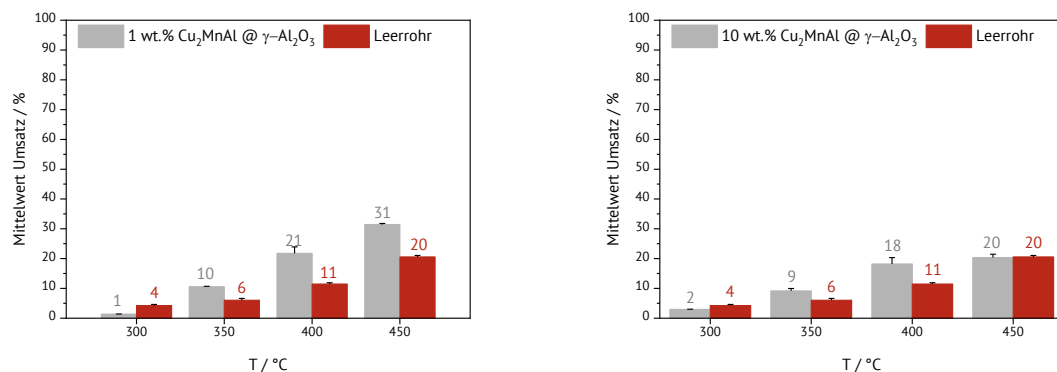
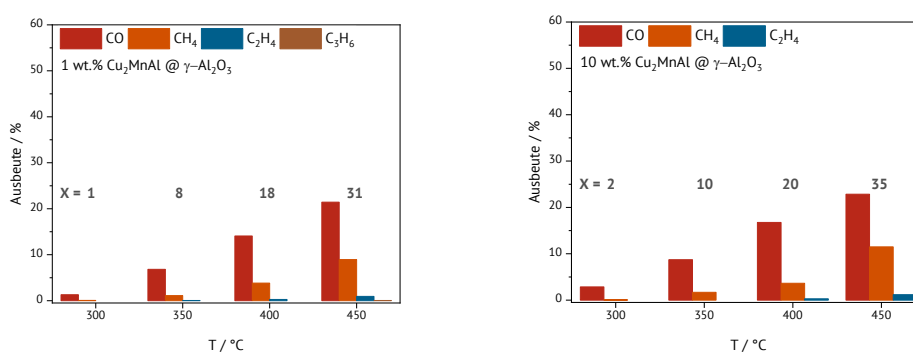


Abbildung 86: Mittelwerte der Umsätze der Cu<sub>2</sub>MnAl-Katalysatoren mit 1 wt.% und 10 wt.% auf γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägermaterial im Vergleich zu den Leerrohrmessungen.



Bei den Ausbeuten wurde für den Katalysator 1 wt.% @Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Hauptprodukt Kohlenmonoxid nachgewiesen, was mit den Haupteinflüssen des Kupfers auf die Katalyse erklärbar ist. Mit steigender Temperatur konnte auch eine Steigerung bei dem zweithäufigsten Produkt Methan vorgefunden werden, sowie die Ausbildung von kleinen Mengen an Ethen und Propen (siehe Abbildung 87, links). Ähnliche Ausbeuten konnten auch für den 10 wt.% @Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator mit dem Hauptprodukt Kohlenmonoxid nachgewiesen werden. Mit steigender Temperatur konnte ebenfalls eine steigende Methanausbeute vorgefunden werden. Neben dem Methan konnte ab 400 °C auch Ethen beobachtet werden. Die Katalysatoren wiesen somit insgesamt ab 350 °C höhere Umsätze im Vergleich zu den Leerrohrmessungen auf (siehe Abbildung 87, rechts).



**Abbildung 87:** Ausbeuten bei 300 °C–450 °C Cu<sub>2</sub>MnAl-Katalysatoren mit 1 wt.% und 10 wt.% Beladung auf γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.

Zusammenfassend wurde im Hinblick auf das katalytische Verhalten der Cu<sub>2</sub>YZ- und X<sub>2</sub>CuZ-Katalysatoren herausgefunden, dass hauptsächlich oberhalb von 300 °C–400 °C ein höherer Umsatz wie jener der Leerrohrmessungen zu beobachten ist. Zudem konnte für die Cu<sub>2</sub>NiSn- und Ni<sub>2</sub>CuSn-Katalysatoren ein deutlicher Unterschied im Produktbild beobachtet werden, was auf die Erkenntnis hindeutet, dass das X-Atom, wie in der Literatur postuliert, zentral für die katalytischen Eigenschaften der Heusler-Legierung ist. Im direkten Vergleich wurde beobachtet, dass der Katalysator einen höheren Umsatz mit Aluminium-Trägermaterialien liefert, was in der Wechselwirkung von Nickel und Aluminiumoxid begründet sein könnte. Hauptsächlich war Kohlenmonoxid, gefolgt von Methan,

Ethen und Spuren von Propen als Hauptprodukte nachweisbar. Höhere Produkte wurden nicht beobachtet.

## 5.5 Metallisch hergestellte Heusler der Gruppe $\text{Ni}_2\text{YZ}$

Ähnlich den Kupfer-basierenden Systemen (siehe Kapitel 5.4) wurde bei Nickel versucht, Mangan als zweites Element zu wählen und die Z-Elemente Al, Ga, Ge, Sn und Sb nutzbar zu machen. Der Grund der Betrachtung dieser Reihe von Heuslern, waren die Arbeiten von Kojima *et al.*, in welchen gezeigt werden konnte, dass der  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$ -Heusler katalytische Potentiale im Bereich des Steam-Reforming aufzeigt und ganz besonders bei der RWGS-Reaktion. Des Weiteren wurde die Überlegung angestellt, ob es möglich sein könnte, die Qualitäten der starken Bindung des Kohlenmonoxids an Nickel abzdämpfen und somit höhere Produkte als Methan zu erhalten [76].

### Metallkombinationen $\text{Ni}_2\text{YZ}$

---

$\text{Ni}_2\text{MnAl}$
$\text{Ni}_2\text{MnGa}$
$\text{Ni}_2\text{MnGe}$
$\text{Ni}_2\text{MnSn}$
$\text{Ni}_2\text{MnSb}$

---

Abbildung 88: Mittels thermischem metallischem Sintern untersuchte Metallkombinationen der  $\text{Ni}_2\text{YZ}$  Heusler-Legierungen.

### 5.5.1 Screening der $\text{Ni}_2\text{YZ}$ -Heusler und Herstellung der Katalysatoren

#### $\text{Ni}_2\text{MnAl}$

$\text{Ni}_2\text{MnAl}$  wurde in der Literatur als der instabilste Heusler dieser Klasse beschrieben. Außerdem wird darauf hingewiesen, dass bei geringen Verunreinigungen oder geringfügiger Veränderung der Stöchiometrie Fremdphasen auftreten können, welche auf der B2-Phase

basieren [147]. So wurde in Übereinstimmung mit diesen Literaturangaben ab 600 °C beobachtet, wie eine konkurrierende Phasenentwicklung zwischen der Heusler-Phase  $\text{Ni}_2\text{MnAl}$  und der  $\text{Ni}_2\text{Mn}_5\text{Al}_3$ -Phase stattfindet (siehe Abbildung 89). Zwischen 700 °C und 900 °C wurde die maximale Ausprägung dieser Phasen beobachtet. Ab 900 °C ist ein Zerfall der Phasen in eine Ni-Phase,  $\text{Mn}_2\text{Al}_3$  und Spuren einer  $\text{Ni}_3\text{Mn}$ -Phase feststellbar werden [148,149]. Es ist keine Probe mit einer stabilen Heusler-Phase ohne zu starke Fremdphasen erzeugt worden. Zudem wiesen die Proben extreme Verformungen der Münzen auf, was eine Charakterisierung erschwerte. Aus diesen Gründen wurde diese Metallkombination nicht weiter in der Katalyse betrachtet.

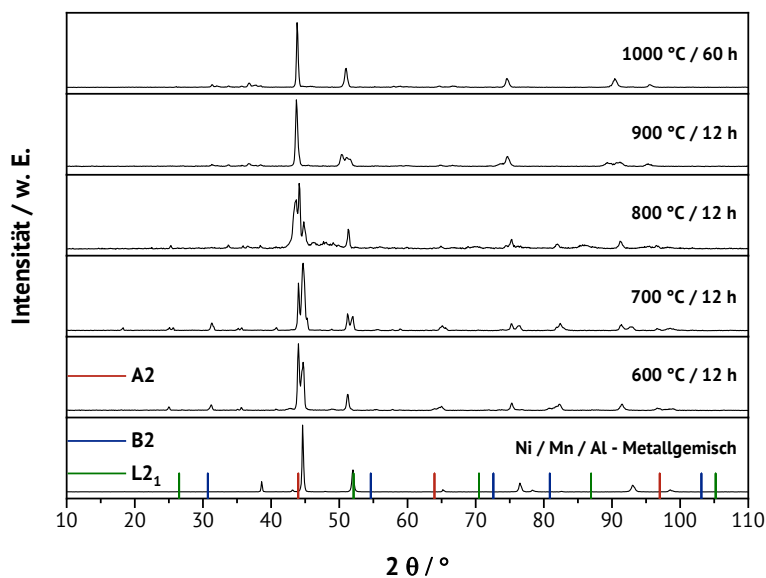


Abbildung 89: Versuche zur Erzeugung des  $\text{Ni}_2\text{MnAl}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.

## $\text{Ni}_2\text{MnGa}$

Als nächste Kombination wurde versucht  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  zu erzeugen. Dazu wurde aufgrund des bei Raumtemperatur flüssigen Galliums, Galliumoxid eingesetzt. Dabei war zu beobachten, wie sich eine Phasenveränderung ab 600 °C abzeichnet. Ab 700 °C wurde eine Phase mit der Stöchiometrie  $\text{Ni}_{1.8}\text{MnGa}$  nachgewiesen, welche von  $\text{Ni}_3\text{Mn}$ -Phasen begleitet wird (siehe Abbildung 90) [150,151]. Ab einer Temperatur von 800 °C ist die Heusler-Struktur mit leichter austenitischer Fehlordnung als  $\text{Ni}_{2.7}\text{MnGa}_{1.2}$  zu beobachten [152]. Ab einer

Temperatur von 900 °C wurde die Heusler-Phase in Übereinstimmung mit Literaturdaten ohne Fehlordenungen vorgefunden (siehe Abbildung 91) [153].

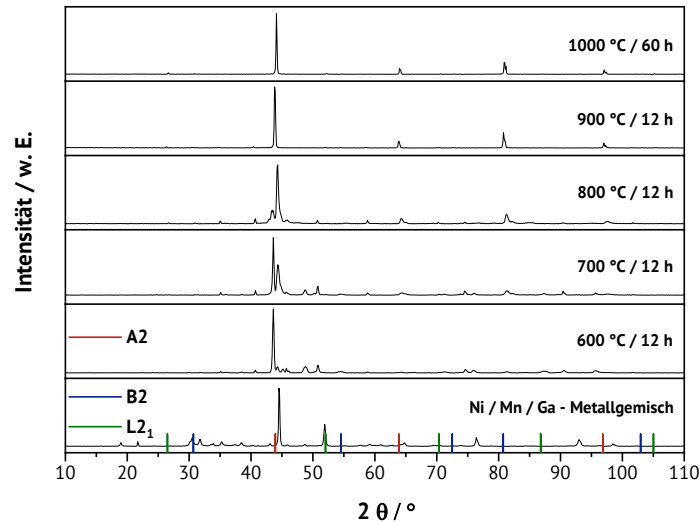


Abbildung 90: Erzeugung des  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.

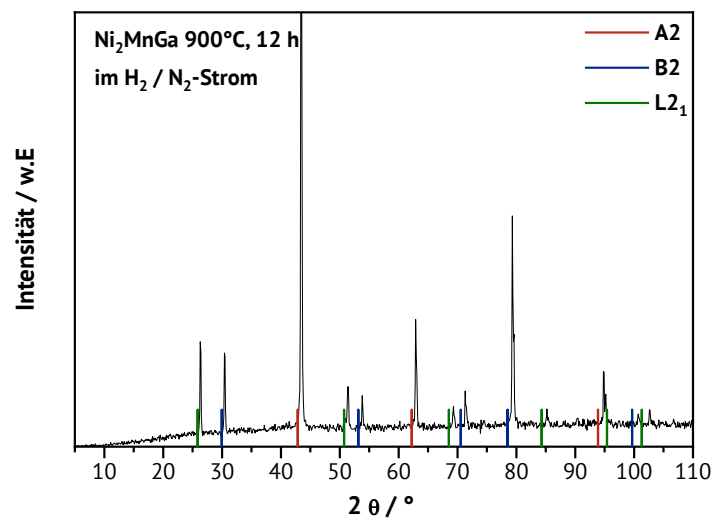
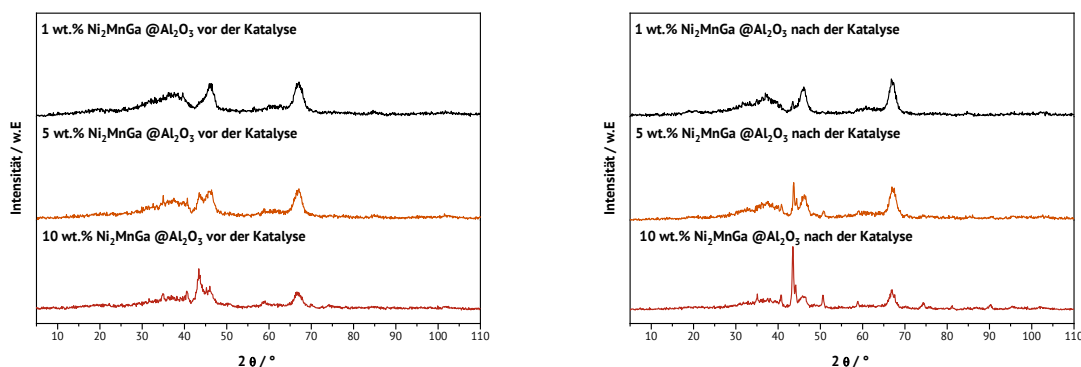


Abbildung 91:  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ -Heusler mittels thermischem metallischem Sintern und Literaturvergleich [153].

Nach der Aufbringung auf den Träger wurde neben den Signalen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägermaterials der schwache A2-Reflex der Heusler-Legierung festgestellt, welcher vor allem bei dem 10 wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator sehr präsent bei 43 ° vorgefunden wurde, was auf einen Erhalt der Struktur nach der Kugelmühlenbehandlung hindeutet (siehe Abbildung 92, links). Interessanterweise ist nach dem katalytischen Zyklus zu beobachten, dass

vermutlich Teile der Struktur durch die thermische Belastung zurück in die Phase mit der Stöchiometrie  $\text{Ni}_{1.8}\text{MnGa}$  sowie von  $\text{Ni}_3\text{Mn}$ -Phasen überführt wurden (siehe Abbildung 92, rechts). Das so erhaltene Material wurde anschließend in der Katalyse untersucht.



**Abbildung 92:  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Heusler-Legierung 1 wt.% – 10 wt.% auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor und nach der Katalyse.**

## **$\text{Ni}_2\text{MnGe}$**

Für die Versuche mit Germanium wurde aufgrund der guten Erfahrungen mit Gallium wiederum ein Oxid eingesetzt. In der Literatur wurde zu diesem Heusler gefunden, dass er oberhalb von 720 K gut ausgebildet wird [154]. Die Versuche konnten dies leider nicht vollkommen bestätigen. Es werden ab einer Temperatur von 800 °C bei 24°- und 32°-Reflexe gefunden, welche aber auch zu den Phasen des Germaniumoxides gehören könnten. Zudem werden weitere Phasen wie  $\text{Ni}_3\text{Mn}$  und  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  in Spuren ab 700 °C beobachtet. Aufgrund der Ergebnisse und des sublimierenden Germaniums wurden diese Materialien nicht weiter in der Katalyse betrachtet.

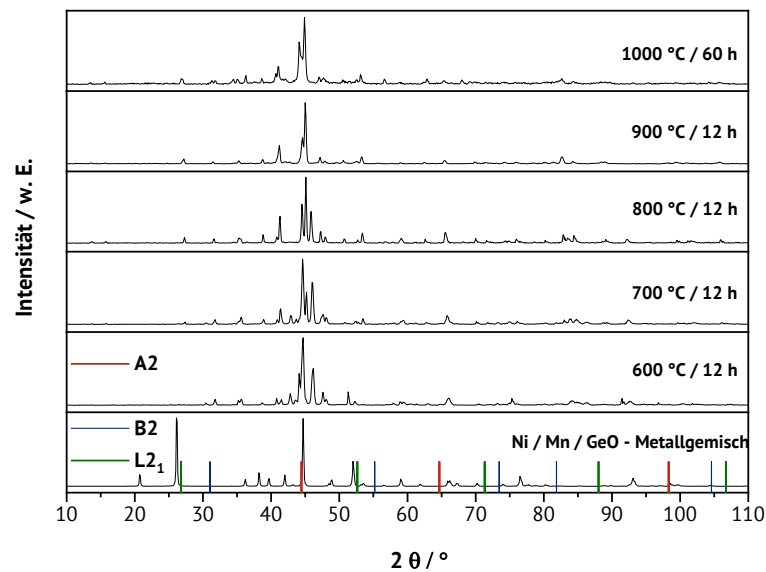


Abbildung 93: Versuche zur Erzeugung des  $\text{Ni}_2\text{MnAl}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.

## $\text{Ni}_2\text{MnSn}$

Der Heusler  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$  wurde sehr intensiv in der Literatur beleuchtet und bereits im Steam-Reforming eingesetzt [54,155,156]. Daher wurde versucht, diese Heusler-Legierung zu erhalten und ebenfalls in der Katalyse einzusetzen. Bei dem thermischen metallischen Sintern konnte festgestellt werden (siehe Abbildung 94), dass erste signifikante Veränderungen ab 600 °C mit der Entstehung einzelner Ni-Sn-Phasen auftreten. So ist hier mit 30 °, 43 ° und 44 ° die intensivsten Reflexe der  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ -Phase sowie bei 39 ° die Reflexe für  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  und bei 40 ° die Reflexe für den Halb-Heusler  $\text{NiMnSn}$  zu beobachten [156]. Mit steigender Temperatur in der Behandlung prägte sich die Heusler-Phase immer stärker aus und die anderen Phasen verloren an Intensität. Ab einer Temperatur von 900 °C wurde ein deutlicher Rückgang der Fremdphasen beobachtet und durch die Behandlung bei 1000 °C für 60 h bis auf die  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ -Phase keine weitere der Phasen beobachtet (siehe Abbildung 95), weswegen dieses Material zur Herstellung der Katalysatoren eingesetzt wurde.

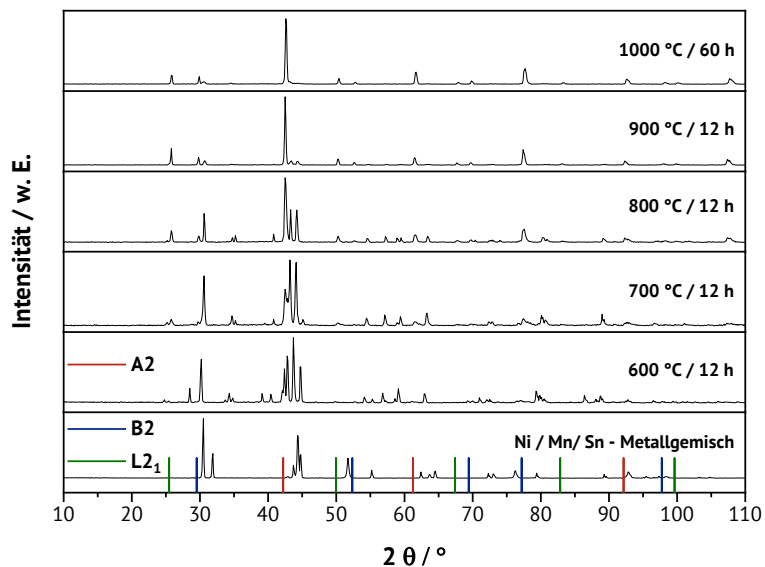


Abbildung 94: Erzeugung des  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.

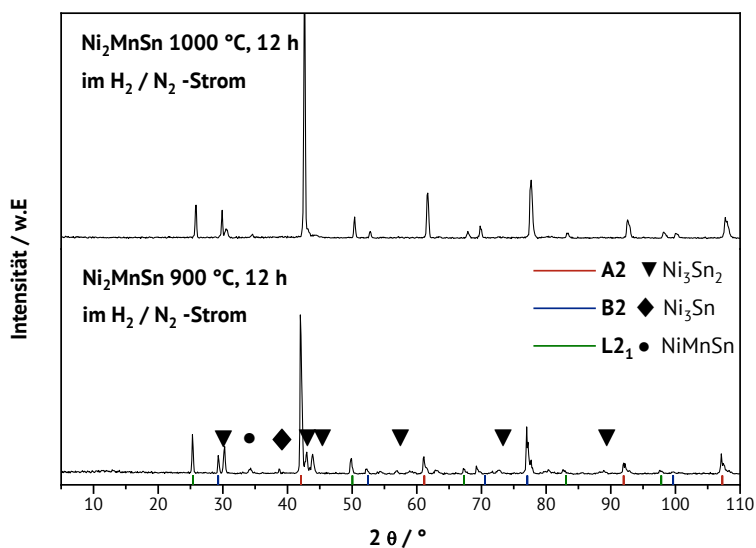
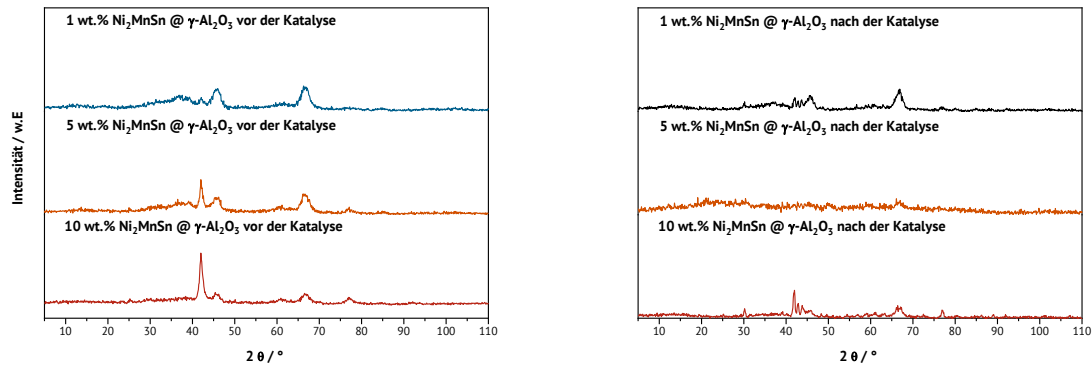


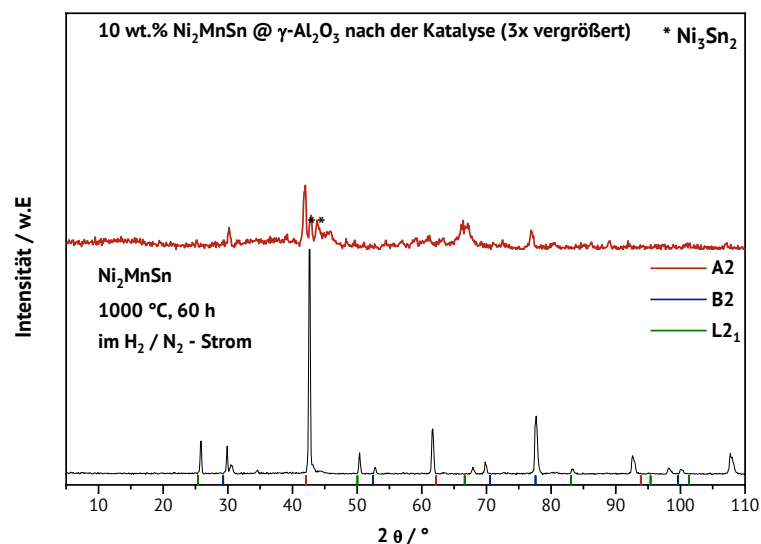
Abbildung 95: Vergleich der  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$  Heusler-Legierung mit 900 °C und 1000 °C sowie deren Fremdphasen.

Die Katalysatoren konnten erfolgreich in der Beladung 1–10 wt.% auf den Aluminiumträger aufgebracht werden. Neben Reflexen für den Träger wurde nur der A2-Reflex des Heuslers beobachtet (siehe Abbildung 96, links).



**Abbildung 96:  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$  Heusler-Legierung 1 wt.%–10 wt.% auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor und nach der Katalyse.**

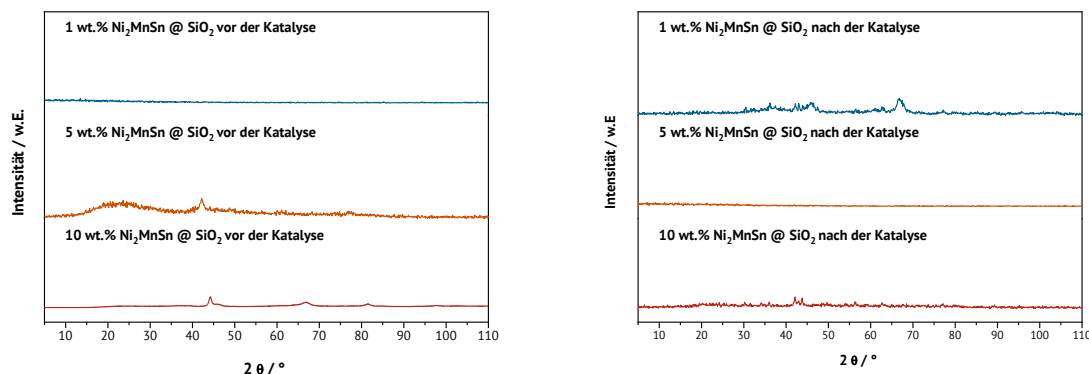
Nach der Katalyse wurde beobachtet, dass die Katalysatoren einer teilweisen Fremdphasenbildung unterworfen waren. So konnte im Vergleich zu dem  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$  Heusler nach der Katalyse wiederum die  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ -Phase nachgewiesen werden (siehe Abbildung 97). Dieses Verhalten konnte für 1–10 wt.% beobachtet werden (siehe Abbildung 96, rechts). Diese erneute Bildung der  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ -Phase wurde auch so in der Literatur beobachtet und soll nach einer erneuten thermischen Behandlung ab 350 °C–400 °C teilweise auftreten [156]. Die in der Literatur beschriebene Bildung von MnO nach der Katalyse könnte teilweise auch im Bereich von 35 °–40 ° aufgetreten sein [54].



**Abbildung 97:  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$  Heusler-Legierung [153] und der passende 10 wt.% Ansatz auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach der Katalyse mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle.**



Ähnliches wurde bei den Katalysatoren mit  $\text{SiO}_2$  als Trägermaterial beobachtet, wenngleich auch dieser Trend schwerer zu erkennen war. Vor der Katalyse konnte hier ebenfalls der A2-Reflex festgestellt werden (siehe Abbildung 98, links). Bei den Resultaten nach der Katalyse ist ebenfalls die Bildung der  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ -Phase zu beobachten, wenn diese auch schwächer ausgebildet war.



**Abbildung 98:**  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$  Heusler-Legierung 1 wt.%–10 wt.% auf  $\text{SiO}_2$  mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor und nach der Katalyse.

## $\text{Ni}_2\text{MnSb}$

Als weitere Legierung der  $\text{Ni}_2\text{MnZ}$ -Reihe wurde die Verbindung  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$  untersucht. Bei 600 °C konnte hier, ähnlich wie bei  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$ , eine Phasenumwandlung festgestellt werden, wobei als erstes eine  $\text{Ni}_5\text{Sb}_2$ -Phase als primäre Phase im Bereich 45 °–50 ° ausgebildet wurde [157]. Ab 700 °C ist der Rückgang dieser Phase zu beobachten sowie die Bildung der Heusler-Phase. Neben der Heusler-Phase können noch bis 800 °C Reflexe der  $\text{NiSb}$ - und  $\text{Ni}_3\text{Sb}$ -Phase beobachtet werden [153,157]. Bei 900 °C wurde dann schließlich der Heusler ohne markante Fremdphase beobachtet, ehe bei 1000 °C Reflexe der  $\text{NiSb}$ -Phase und der  $\text{NiMnSb}$ -Halb-Heusler-Phase detektiert werden konnten (siehe Abbildung 99). Der Heusler bei 900 °C wurde schlussendlich für die Katalyse verwendet.

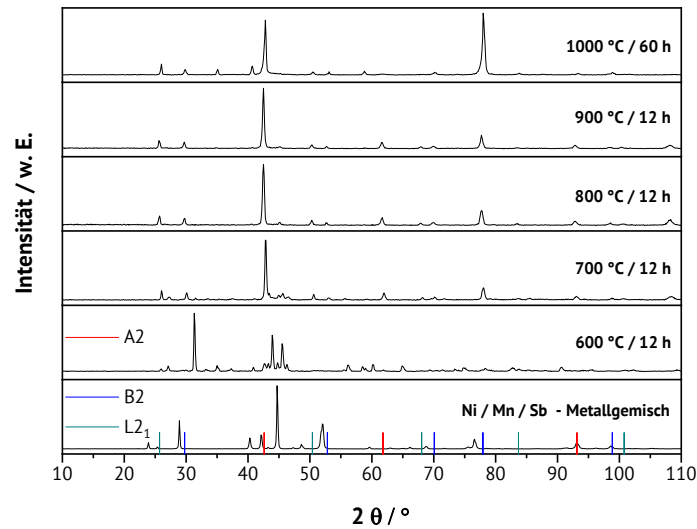


Abbildung 99: Erzeugung des  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.

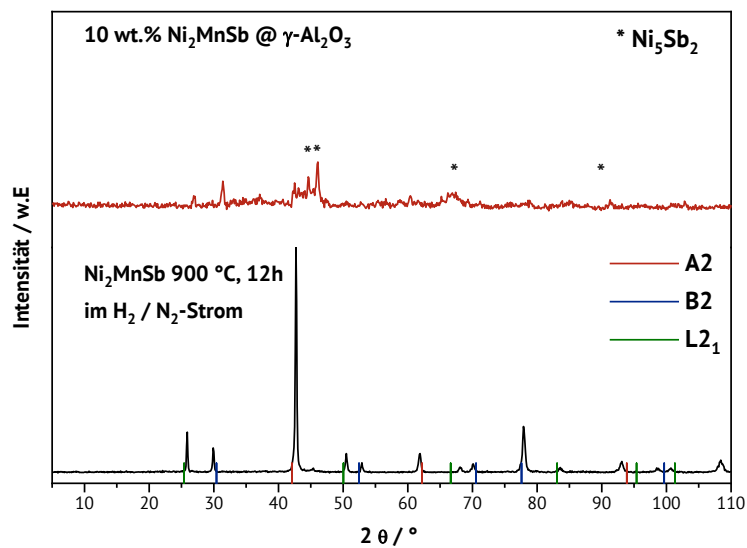


Abbildung 100:  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$  Heusler-Legierung [153] und der passende 10 wt.% Ansatz auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle.

Bei der Betrachtung der geträgerten  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ -Materialien wurde festgestellt, dass sowohl bei  $\text{SiO}_2$  als auch bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die A2-Reflexe der Heusler-Legierung wiedergefunden werden können (siehe Abbildung 101 und Abbildung 102, jeweils links). Nach der Katalyse ist, ähnlich wie bei dem  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$ -Katalysator, wiederum eine Bildung der  $\text{Ni}_5\text{Sb}_2$ -Phase neben der A2-Phase nachzuweisen (siehe Abbildung 101 und Abbildung 102, jeweils rechts).

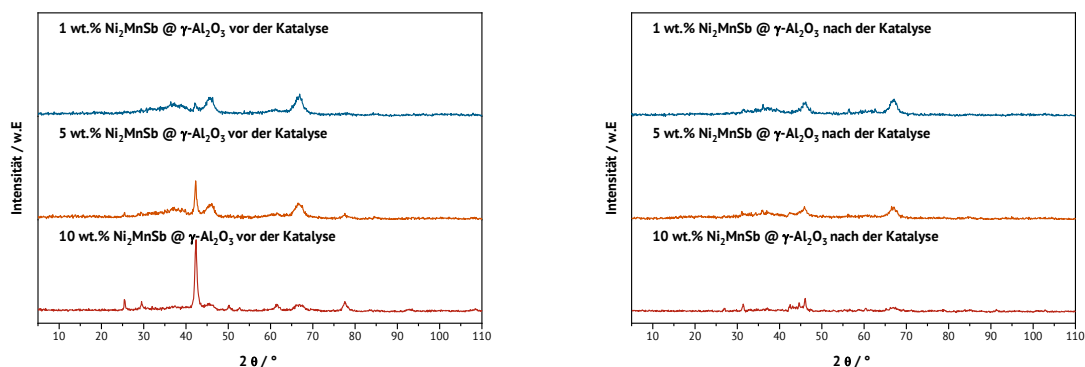


Abbildung 101:  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$  Heusler-Legierung 1 wt.%–10 wt.% auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor und nach der Katalyse.

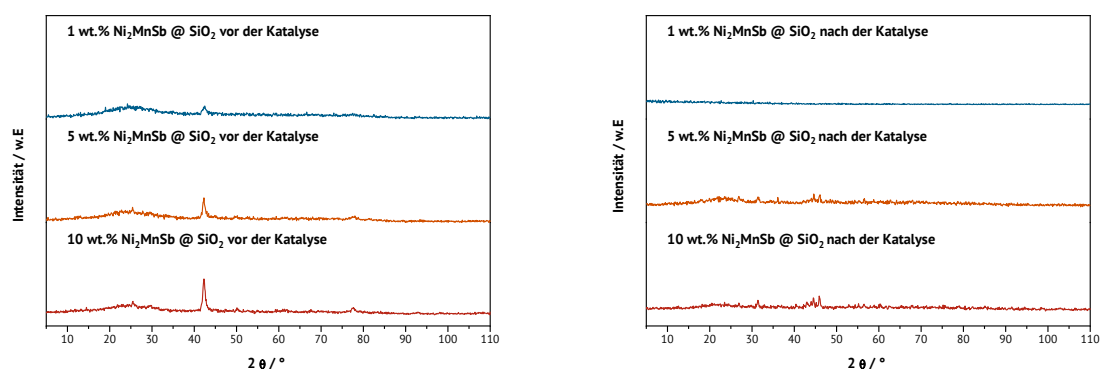


Abbildung 102:  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$  Heusler-Legierung 1 wt.%–10 wt.% auf  $\text{SiO}_2$  mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor und nach der Katalyse.

## Metallkombinationen $\text{Ni}_2\text{YZ}$

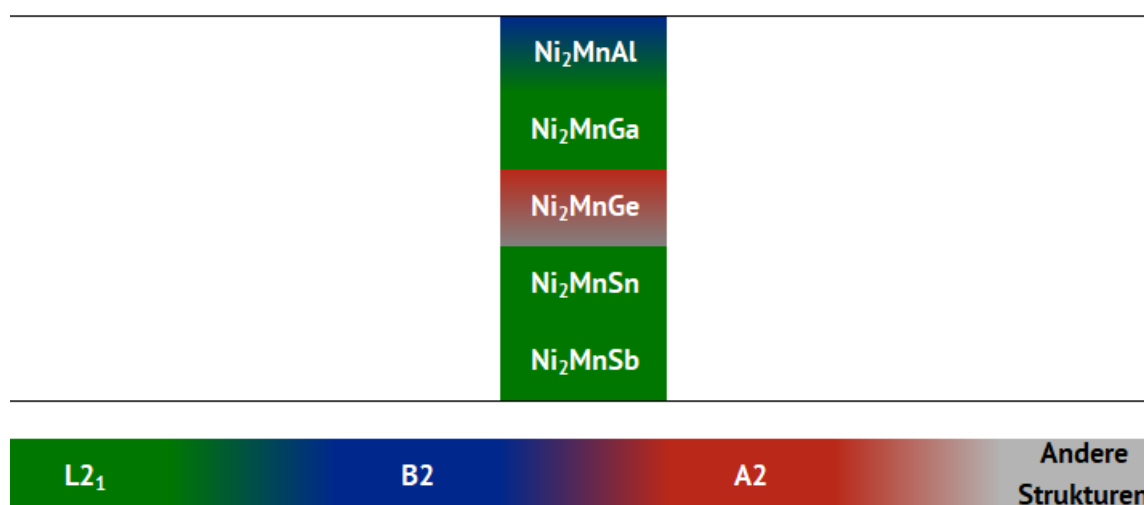


Abbildung 103: Metallkombinationen der  $\text{Ni}_2\text{YZ}$  Heusler-Legierungen mit der passenden Phasenklassifizierung, welche erreicht werden konnte.

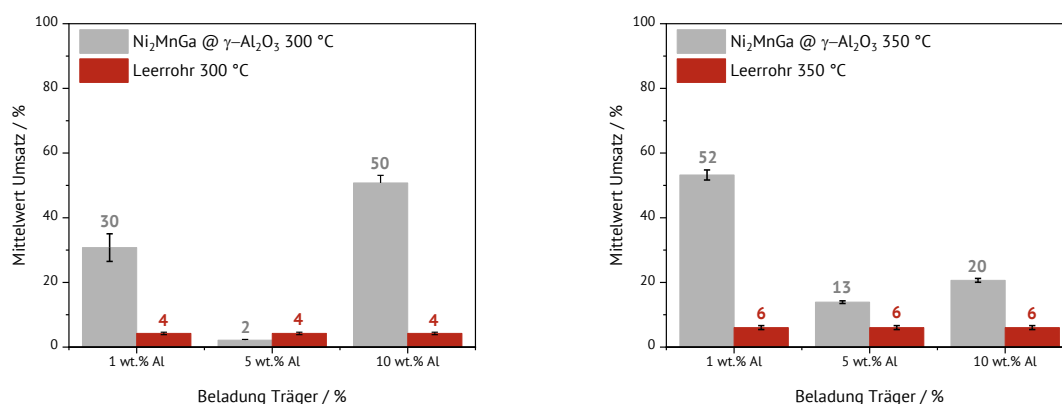
In der Reihe der  $\text{Ni}_2\text{MnZ}$  Heusler-Kombinationen konnten einige Heusler-Legierungen hergestellt werden (siehe Abbildung 103). So wurden bei  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ ,  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$  und  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$  erfolgreich die  $\text{L}_{21}$ -Heusler-Phase sowie, in Übereinstimmung mit Literaturangaben, die passenden B2- und A2-Phasen festgestellt. Allgemein wurde der Anschein geweckt, dass alle  $\text{Ni}_2\text{MnZ}$ -Legierungen zumindest teilweise unter idealen Bedingungen eine stabile Heusler-Phase) ausbilden können, was durch die Literatur auch bestätigt werden konnte [153] Mittels des thermischen metallischen Sinterns konnte allerdings für  $\text{Ni}_2\text{MnAl}$  und  $\text{Ni}_2\text{MnGe}$  keine stabile dominierende Heusler-Phase erreicht werden.

### 5.5.2 Katalytische Untersuchungen der $\text{Ni}_2\text{YZ}$ -Heusler

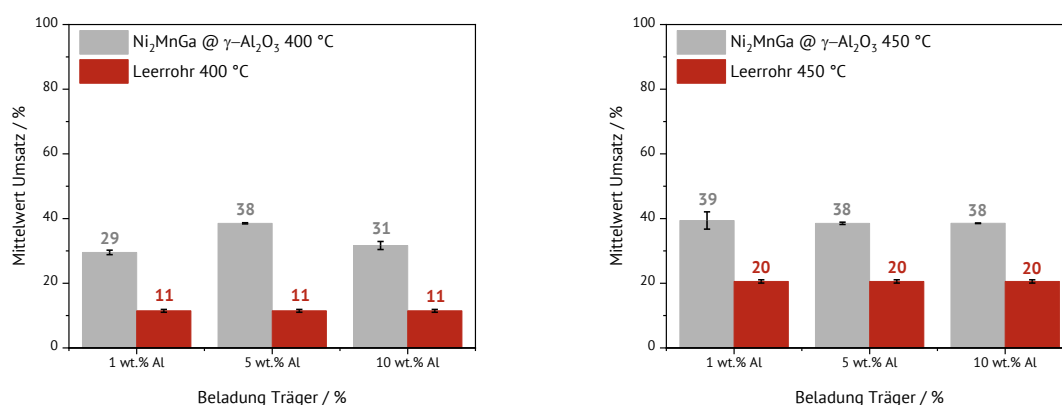
#### $\text{Ni}_2\text{MnGa}$

In der Literatur wurde berichtet, dass sich Nickel-basierende Katalysatoren mit Aluminium-Trägersystem so fest zu  $\text{NiAl}_2\text{O}_5$  verbinden, dass hoch effektive Ergebnisse in der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung erreicht werden [158]. Für Mangan und insbesondere das entstehende  $\text{MnO}$  wurde steigerndes Potential für die Performanz und Dispersion des Nickels gefunden, welches auf der Schwächung der  $\text{NiAl}_2\text{O}_5$ -Bindung sowie der Beeinflussung des Nickels zu mittleren basischem Charakter beruht [158,159]. Bis zu 15 wt.% wurden als ideale Beladung für diesen Zusammenhang festgestellt [159]. Vor diesem Hintergrund wurden die Resultate von  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  gewertet. Wie auch in der Literatur dargelegt, wurde nachgewiesen, dass  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  bei niedrigen Reaktionstemperaturen von 300 °C–350 °C deutliche Umsätze erzeugt (siehe Abbildung 104). Dieses Verhalten ist Literaturangaben zufolge auch für reine Ni-basierte Katalysatoren festgestellt worden [36,37]. Interessanterweise waren für 300 °C–350 °C die höchsten Umsätze für 1 wt.% und 10 wt.% zu finden, was nach Literaturangaben auch für die reine Ni-Mn-Kombination bestätigt wurde. Ab 400 °C ist zu beobachten, wie sich die Umsätze der unterschiedlichen Beladungen immer mehr angleichen bis bei 450 °C schließlich keine Unterschiede mehr im Hinblick auf die Umsatzmengen festgestellt werden können (siehe Abbildung 105).

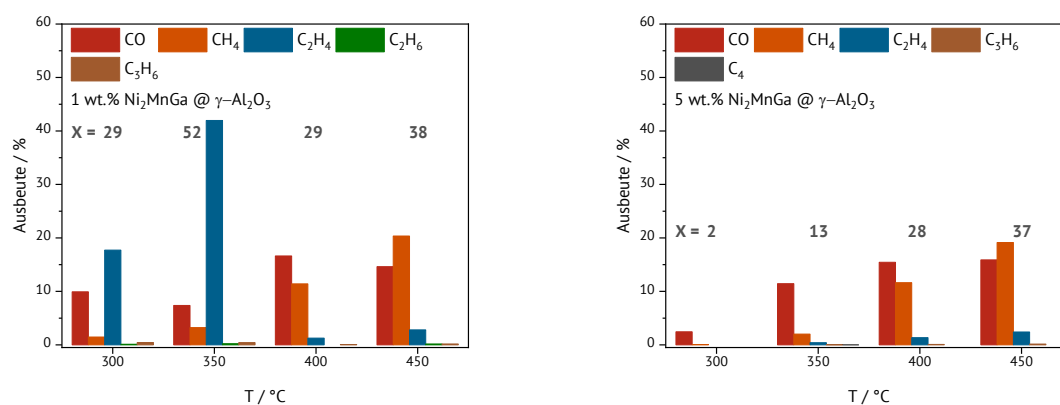
Vermutlich kommt es ab 400 °C zu Phasenumwandlungen und zur Bildung von Ni-Mn-Phasen, was die Messergebnisse der Pulverdiffraktogramme unterstützen würden.



**Abbildung 104: Mittelwerte der Umsätze der Ni<sub>2</sub>MnGa-Katalysatoren bei 300 °C und 350 °C im Vergleich zu den Leerrohrmessungen.**



**Abbildung 105: Mittelwerte der Umsätze der Ni<sub>2</sub>MnGa-Katalysatoren bei 400 °C und 450 °C im Vergleich zu den Leerrohrmessungen.**



**Abbildung 106: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Ni<sub>2</sub>MnGa-Katalysatoren mit 1 wt.% und 5 wt.% Beladung auf γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.**

Die Effekte, welche im Bezug auf den Umsatz gefunden wurden, können wiederum im Produktspektrum der einzelnen Beladungen beobachtet werden. So war nachzuweisen, dass der 1 wt.% @ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator bei niedrigen Temperaturen von 300 °C–350 °C als Hauptprodukt Ethen aufweist, gefolgt von Kohlenstoffmonoxid sowie etwas Methan und Spuren von Ethan und Propen. Ab 400 °C wurde eine schlagartige Veränderung zu den Hauptprodukten Kohlenstoffmonoxid und Methan festgestellt. Ähnliches ist bei dem 10 wt.% @ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator zu beobachten. Hier wurde bei 300 °C, also bei dem höchsten Umsatz, sogar ein Anteil einer C4-Fraktion detektiert. Dieser Wechsel in der Produktverteilung war bei diesem Katalysator schon bei 350 °C und damit korrelierend mit dem Umsatzeinbruch beobachtbar. Im Fall des 5 wt.% @ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators konnte durchgehend ein anderes Verhalten festgestellt werden. Hier wurde bei niedrigen Temperaturen von 300 °C–350 °C als Hauptprodukt Kohlenstoffmonoxid nachgewiesen. Mit steigender Temperatur ist eine vermehrte Bildung von Methan zu finden, welche Kohlenstoffmonoxid ab 450 °C in der Ausbeute übersteigt. Somit konnte das katalytische Verhalten dem eines klassischen Nickelkatalysators zugeschrieben werden. Bei der Steigerung der Beladung zu dem 10 wt.% @ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Katalysator wurde wie bei dem 1 wt.%-Ansatz Ethen als Hauptprodukt für den bei 300 °C durchgeführten Versuch gefunden, mit einem Produktspektrum bis zu einer C4-Fraktion. Ab 350 °C gelang wieder eine Produktverteilung nachgewiesen, welche bei den anderen Versuchen erst bei 450 °C vorlag. Hierbei war das Hauptprodukt Methan zu finden, welches auf einen typischen Nickelcharakter des Katalysators hinweist. Tendenziell ist zu beobachten, dass eine Steigerung der gebildeten Produkte mit der Temperatur erfolgt und höhere Produkte vermehrt bei niedrigeren Temperaturen gebildet wurden.

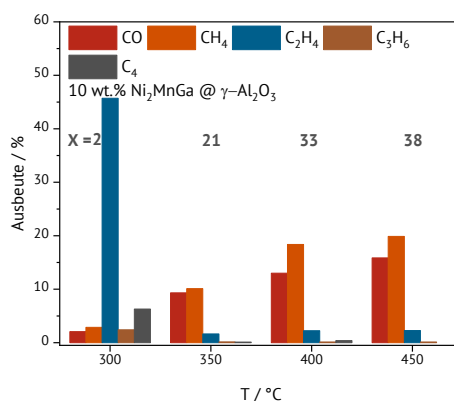
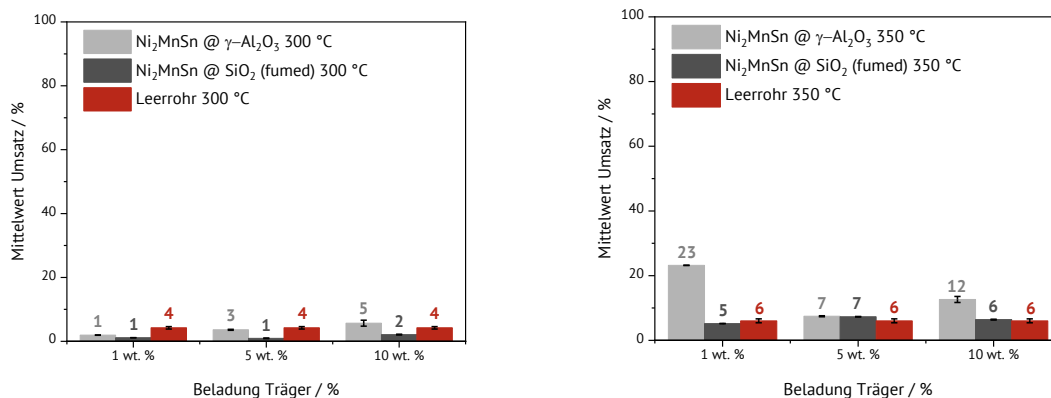


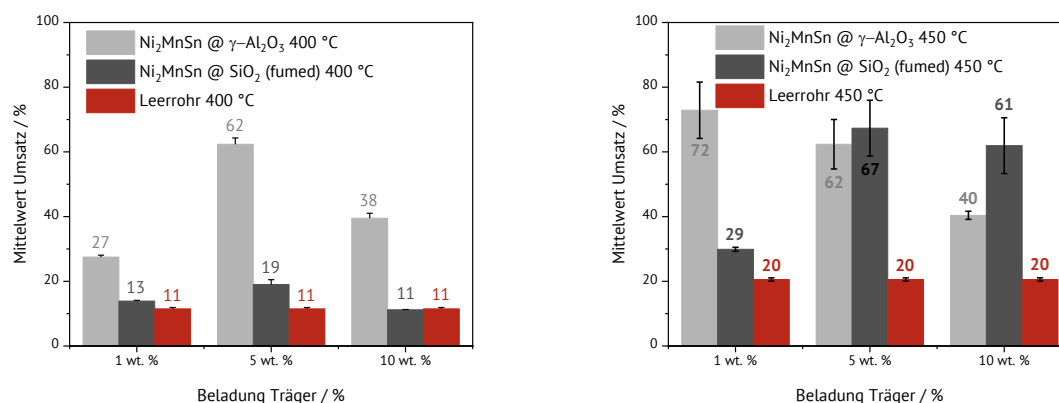
Abbildung 107: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Ni<sub>2</sub>MnGa-Katalysatoren mit 10 wt.% Beladung auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.

## Ni<sub>2</sub>MnSn

Diese Heusler-Kombination wurde in der Literatur bereits für das Steam-Reforming getestet. Hierbei konnten hohe CO<sub>2</sub>-Bildungsselektivitäten bei 550 °C–600 °C beobachtet werden sowie die Entstehung einer MnO-Phase durch die Reaktionsbedingungen [54]. Im Hinblick auf die CO<sub>2</sub>-Hydrierung war dagegen, anders als bei Ni<sub>2</sub>MnGa, bei 300 °C nur ein Umsatz auf dem Niveau der Blindversuche festzustellen. Bei 350 °C hingegen zeigen 1 wt.% @ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 10 wt.% @ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> signifikant mehr Umsatz als der Blindversuch. Bei den Proben mit SiO<sub>2</sub>-Trägermaterial wurde dagegen ein größerer Umsatz vorgefunden (siehe Abbildung 108). Ab 400 °C ist bei 5 wt.% @ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 10 wt.% @ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine erhebliche Steigerung des Umsatzes zu beobachten, wobei der 1 wt.% @ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator auf dem gleichen Niveau bleibt. Bei 450 °C wurde schlussendlich noch einmal eine deutliche Steigerung des Umsatzes bei dem 1 wt.% @ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator gezeigt, wohingegen die 5 wt.% @ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und 10 wt.% @ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren auf dem gleichen Niveau wie bei 400 °C verbleiben. Interessanterweise ist ab 450 °C für die 5 wt.% @SiO<sub>2</sub> und 10 wt.% @SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren ein deutlich erhöhter Umsatz festzustellen, welcher auch über den vergleichbaren  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren liegt (siehe Abbildung 109, rechts).



**Abbildung 108: Mittelwerte der Umsätze der Ni<sub>2</sub>MnSn-Katalysatoren bei 300 °C und 350 °C im Vergleich zu den Leerrohrmessungen.**

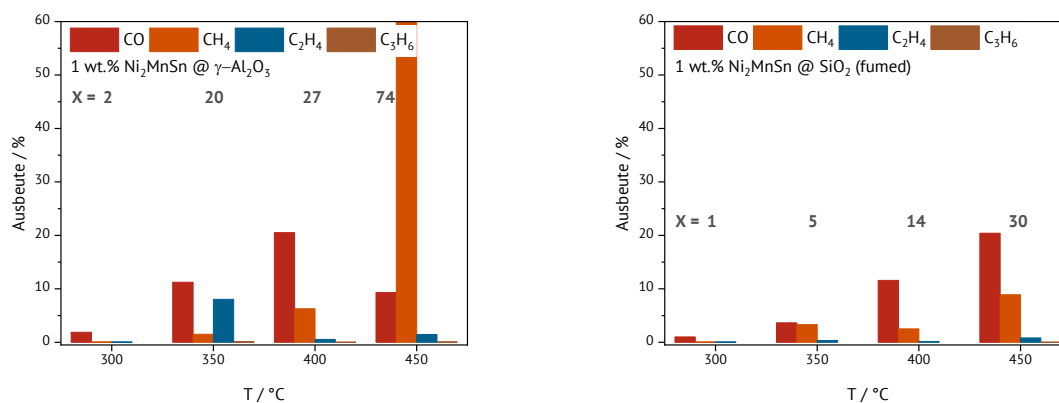


**Abbildung 109: Mittlerwerte der Umsätze der Ni<sub>2</sub>MnSn-Katalysatoren bei 400 °C und 450 °C im Vergleich zu den Leerrohrmessungen.**

In der Betrachtung der Ausbeute wurde festgestellt, dass bei dem 1 wt.% @γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator das Hauptprodukt von 350 °C–400 °C Kohlenmonoxid darstellt. Ab 450 °C war ein sehr hoher Methananteil, zusammen mit einem sehr hohen Umsatz zu finden, was auf die Nickel/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Wechselwirkung hindeutet, die starken basischen Charakter aufweist und in der Literatur mit starker CO<sub>2</sub>-Adsorption und Methanbildung beschrieben wurde [102]. Im Vergleich dazu war bei dem 1 wt. % @SiO<sub>2</sub>-Katalysator nur bei 450 °C keine nennenswerte Ausbeute und Umsatz auffindbar. Zudem wurde hier beobachtet, dass der Effekt der Interaktion mit dem Träger nicht auftritt, was ebenfalls in der Literatur bestätigt werden konnte [102,160]. Interessanterweise wurde für den Katalysator 5 wt.% @γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Hauptprodukt bei 450 °C Ethen bestimmt, wohingegen unter 450 °C



Kohlenmonoxid als Hauptprodukt festgestellt ist (siehe Abbildung 110, links). Im Vergleich dazu wurde bei dem 5 wt.% @SiO<sub>2</sub>-Katalysator nochmals eine erhöhte Ausbeute des Ethens bei 450 °C gefunden, was auf eine Aktivität der Legierung in der Katalyse und eine geringere Wechselwirkung mit dem Träger hindeuten könnte. In der Literatur wird zudem vermutet, dass das Mangan bei höherer Temperatur einen Promotor-Effekt auf Nickel hat, was das unterschiedliche Verhalten von 400 °C auf 450 °C erklären könnte [54]. Bei der Betrachtung der 10 wt.% Katalysatoren wurde zudem beobachtet, dass der auf Aluminiumoxid basierende Katalysator ab 400 °C in ein Maximum der Ausbeute und des Umsatzes läuft, wobei eine ähnliche Produktverteilung wie zuvor erreicht wird. Im Gegensatz dazu wurde bei dem auf Siliziumoxid basierenden Katalysator, wie auch bei jenem mit 5 wt.% Beladung, eine extrem hohe Ausbeute für Ethen bei 450 °C festgestellt, wobei unter 450 °C wiederum annähernd kein Umsatz und nur sehr geringe Ausbeute beobachtet wurde. Generell konnte bei allen Katalysatoren mit dem Trägermaterial Siliziumoxid nur für 450 °C eine erhöhte Aktivität festgestellt werden.



**Abbildung 110:** Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Ni<sub>2</sub>MnSn-Katalysatoren mit 1 wt.% Beladung auf γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.

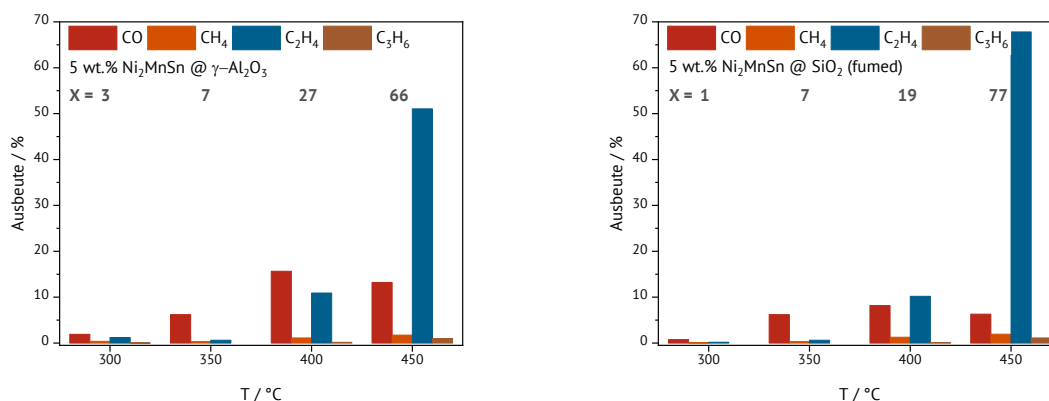


Abbildung 111: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Ni<sub>2</sub>MnSn-Katalysatoren mit 5 wt.% Beladung auf γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.

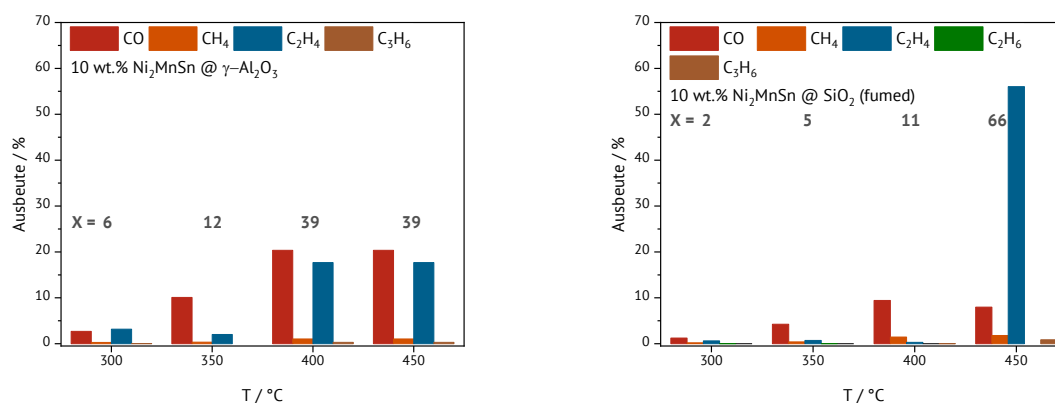
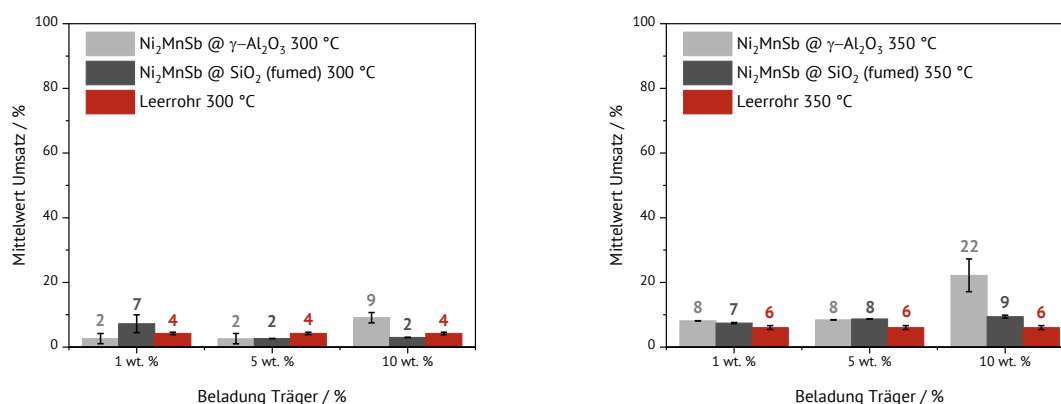


Abbildung 112: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Ni<sub>2</sub>CuSn-Katalysatoren mit 10 wt.% Beladung auf γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.

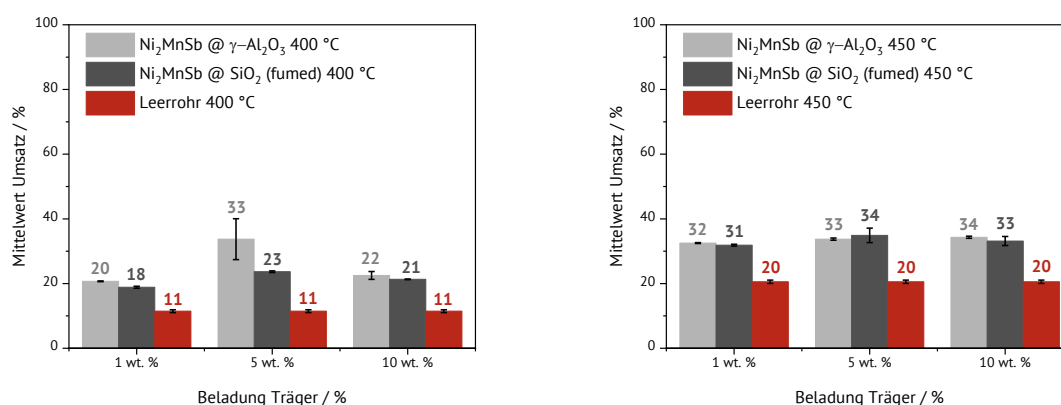
## Ni<sub>2</sub>MnSb

Diese Heusler-Metallkombination wurde ursprünglich sehr überraschend erschlossen und in der Katalyse sowohl auf γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- als auch auf SiO<sub>2</sub>-Trägermaterial untersucht. Bei den niedrigeren Temperaturen von 300 °C–350 °C konnte beobachtet werden, dass nur der 10 wt.% @γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator einen deutlich höheren Umsatz als der Blindversuch aufwies (siehe Abbildung 113). Im Vergleich dazu konnten bei 400 °C allgemein höhere Umsätze wie die Blindversuche für alle Trägerkombination beobachtet werden. Allerdings wurden bei den γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-basierenden Katalysatoren höhere Umsätze als bei den Katalysatoren mit SiO<sub>2</sub>-Trägermaterial festgestellt. Im Vergleich dazu konnte bei 450 °C ein

annähernd vergleichbarer Umsatz deutlich oberhalb des Blindversuchs festgestellt werden (siehe Abbildung 114).



**Abbildung 113: Mittelwerte der Umsätze der Ni<sub>2</sub>MnSb-Katalysatoren bei 300 °C und 350 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.**

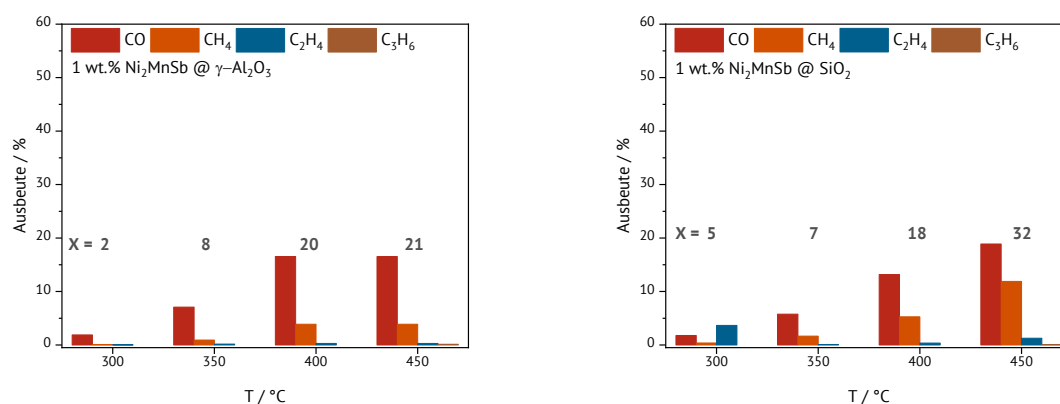


**Abbildung 114: Mittelwerte der Umsätze der Ni<sub>2</sub>MnSb-Katalysatoren bei 400 °C und 450 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.**

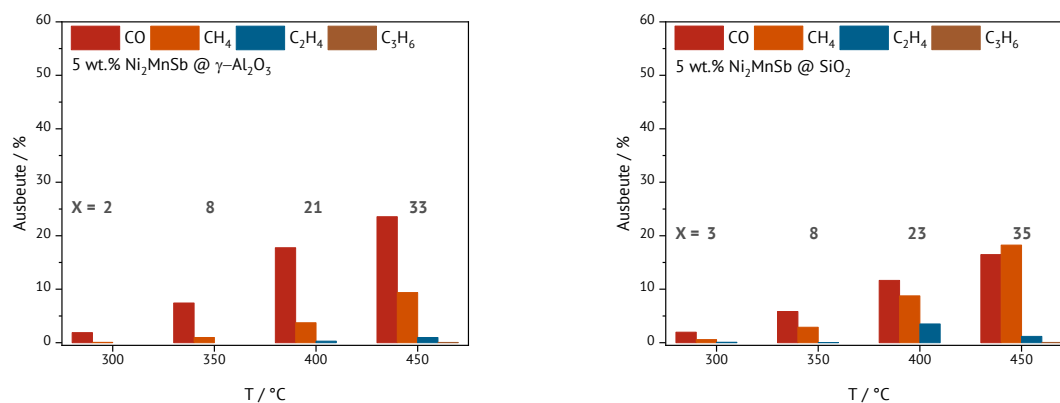
In der Untersuchung der Ausbeuten war zu beobachten, dass bei allen γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-geträgerten Katalysatoren das Hauptprodukt Kohlenmonoxid darstellt und mit steigender Temperatur mehr Methan gebildet wird. Zudem wurde eine Steigerung der Produktausbeute mit steigender Beladung nachgewiesen (siehe Abbildung 116 Abbildung 118, links). Als interessanter Ausreißer wurde dabei die Messung bei 450°C angeführt. Hierbei werden neben Kohlenmonoxid, Methan und Ethen noch Spuren von Propen gebildet.

Ähnliche Beobachtungen konnten auch für die Katalysatoren mit SiO<sub>2</sub>-Trägermaterial angestellt werden. Wie bereits in den vorangegangenen Unterkapiteln, verblieben bei

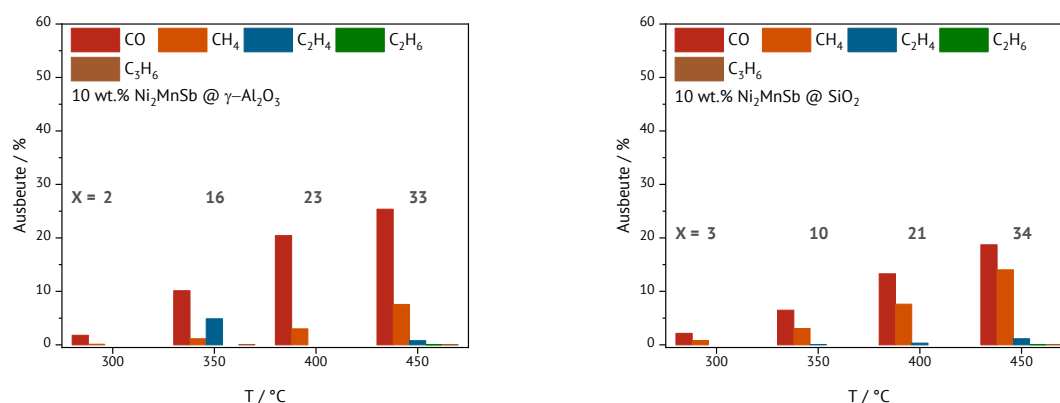
diesen Katalysatoren alle Umsätze für 300 °C–350 °C unterhalb des Blindversuchs. Für den Temperaturbereich von 400 °C–450 °C konnte ein ähnlicher Trend in der Produktverteilung festgestellt werden wie bei den auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -basierenden Katalysatoren. Das Hauptprodukt konnte somit dem Kohlenmonoxid zugeordnet werden, gefolgt von Methan und Ethen sowie Spuren von Propen. Im Unterschied zu den auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -basierenden Katalysatoren wurde hierbei aber mehr Methan und auch etwas mehr Ethen erzeugt. Eine besonders hohe Ausbeute für Methan bei 450 °C war bei den Experimenten mit dem 5 wt.% @ $\text{SiO}_2$ -Katalysator zu finden (siehe Abbildung 116, rechts). Allgemein ist festzuhalten, dass sich die katalytischen Eigenschaften dem Verhalten von Nickel auf dem entsprechenden Trägermaterial sehr ähneln. Dieser Effekt könnte auf der frühen Zersetzung der Heusler-Phase und der Bildung von NiSb- /  $\text{Ni}_2\text{Sb}_5$ -Phasen beruhen (siehe zuvor Abbildung 100 sowie Abbildung 102).



**Abbildung 115:** Ausbeute bei 300 °C–450 °C von  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ -Katalysatoren mit 1 wt.% Beladung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.



**Abbildung 116:** Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Ni<sub>2</sub>MnSb-Katalysatoren mit 5 wt.% Beladung auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.



**Abbildung 117:** Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Ni<sub>2</sub>MnSb-Katalysatoren mit 10 wt.% Beladung auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.

Zusammenfassend war bei den Nickel-basierten Heusler-Legierungen ab 350 °C–400 °C ein die Blindmessung deutlich übersteigender Umsatz zu beobachten. Mit steigender Temperatur wird dabei der Umsatz stark vergrößert, was aber auch auf den Zerfall der Nickel-basierten Heusler-Legierungen hindeutet. Generell wurde mit einzelnen Ausnahmen, wie der Ni<sub>2</sub>MnSn-Legierung ab 400 °C, eine starke Abhängigkeit von Nickel in der Produktverteilung beobachtet. So ist bei den meisten Experimenten als Hauptprodukt Kohlenmonoxid nachzuweisen. Dessen Anteil wurde mit steigender Temperatur vermehrt festgestellt. Teilweise wurde bei 450 °C auch Methan als Hauptprodukt gefunden. Höhere Produkte wie Ethen, Propen oder die C<sub>4</sub>-Fraktion sind nur in geringem Anteil mit der Ausnahme der Ni<sub>2</sub>MnSn-Legierung beobachtet worden. Im Hinblick auf die Eignung der Trägermaterialien konnte festgestellt werden, dass Aluminiumoxid, wie in der Literatur

beschrieben, einen positiven katalytischen Effekt auf die Ni-basierenden Katalysatoren aufweist. Interessanterweise konnte teilweise bei 450 °C eine Angleichung in Umsatz und Ausbeuten durch die auf Siliziumdioxid-geträgerten Katalysatoren gefunden werden.

## 5.6 Metallisch hergestellte Heusler der Gruppe $\text{Fe}_2\text{YZ}$

In der Klasse der Eisen-basierten Heusler wurden die Y-Metalle Nickel und Mangan verwendet, mit welchen in der bisherigen Arbeit gute Ergebnisse erzielt wurden. Zusätzlich wurde Chrom getestet und ein Versuch mit Titan unternommen. Als Z-Atom wurden Aluminium, Silizium, Gallium, Zinn und Antimon eingesetzt. Diese Kombinationen (siehe Abbildung 118) wurden erstellt, um den Einfluss der anderen Metalle auf den klassischen Fischer-Tropsch-Katalysator Eisen beobachten zu können.

### Metallkombinationen $\text{Fe}_2\text{YZ}$

<hr/>			
			$\text{Fe}_2\text{NiAl}$
$\text{Fe}_3\text{Si}$	$\text{Fe}_2\text{CrSi}$	$\text{Fe}_2\text{MnSi}$	$\text{Fe}_2\text{NiSi}$
	$\text{Fe}_2\text{CrGa}$		$\text{Fe}_2\text{NiGa}$
$\text{Fe}_2\text{TiSn}$			$\text{Fe}_2\text{NiSn}$
		$\text{Fe}_2\text{MnSb}$	
<hr/>			

Abbildung 118: Mittels thermischem metallischem Sintern untersuchte Metallkombinationen der  $\text{Fe}_2\text{YZ}$  Heusler-Legierungen.

### 5.6.1 Screening der $\text{Fe}_2\text{YZ}$ Heusler und Herstellung der Katalysatoren

#### $\text{Fe}_2\text{NiAl}$

Für die Metallkombinationen der  $\text{Fe}_2\text{NiZ}$ -Gruppe wurde in der Literatur erwähnt, dass diese nach dem  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ -Typ kristallisieren, was einem inversen Heusler-System entspricht [161]. Als erstes wurde in dieser Reihe die Aluminiumkombination untersucht. Hierbei wurde gefunden, dass schon ab 600 °C vermutlich Heusler-ähnliche Strukturen neben  $\text{FeNi}_3$ - und  $\text{NiAl}$ -Phasen gebildet werden, welche aber mit zunehmender Temperatur abnehmen (siehe Abbildung 119). Die  $\text{NiAl}$ -Phase und die  $\alpha$ -Eisen-Phase wurden mit zunehmender Temperatur vermehrt beobachtet. Nach Literaturangaben konnte diese Heusler-Legierung phasenrein durch Schmelzen bei 1596 °C und anschließendes Tempern bei 1146 °C für 30 Tage hergestellt werden [162,163]. Da dieser Heusler nicht eindeutig erzeugt werden konnte, wurde er im weiteren Verlauf der Arbeit nicht in der Katalyse betrachtet.

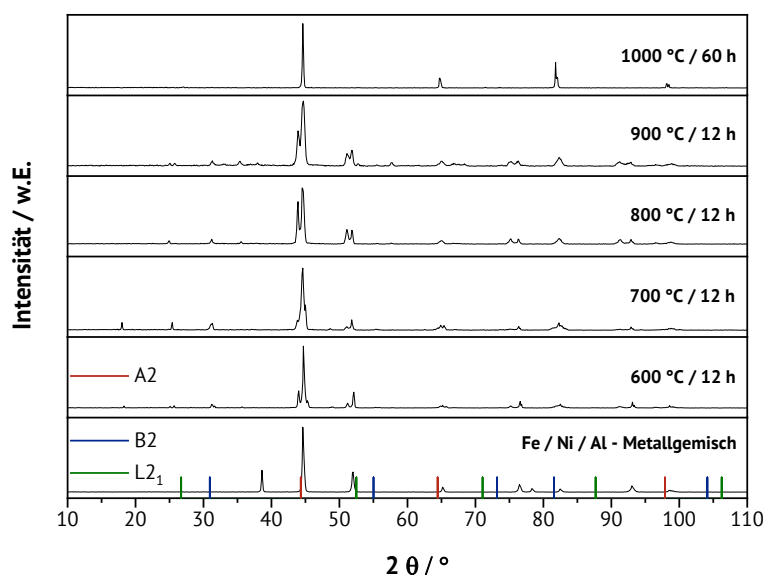
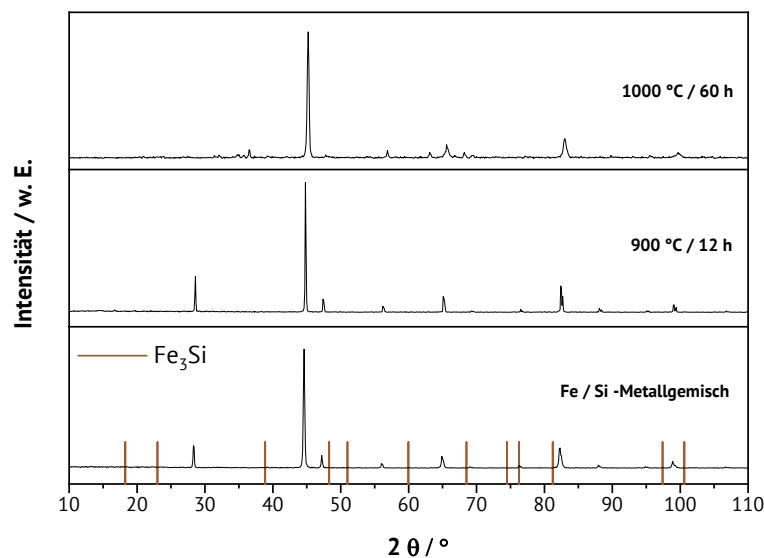


Abbildung 119: Versuch der Erzeugung des  $\text{Fe}_2\text{NiAl}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.

## Fe<sub>3</sub>Si und Fe<sub>2</sub>NiSi

Weiterhin wurde in der Reihe der Fe<sub>2</sub>NiZ-Heusler die Variante mit Silizium beleuchtet, welche in der Literatur häufig beschrieben wurde [161,163,164]. Diese Legierung ist als die Legierung mit der kleinsten Gitterkonstante und der höchsten thermischen Stabilität in der Literatur zu finden [161]. Bei dieser Struktur muss allerdings beachtet werden, dass in der Bildungsphase der „Pseudo“-Heusler Fe<sub>3</sub>Si auftrat, welcher sowohl die X- wie auch die Y-Position des Heusler-Gitters mit der Besetzung durch ein Eisenatom realisiert. Die resultierende Struktur wurde in der Literatur mit einer DO<sub>3</sub>-Phase beschrieben, welche dem Pulverdiffraktogramm mit der L2<sub>1</sub>-Struktur sehr ähnelt [165]. Daher wurde parallel zu den Heusler-Legierungen unter den gleichen Bedingungen die Fe<sub>3</sub>Si-Phase beleuchtet. Durch die Untersuchungen konnte im Einklang mit den Literaturangaben eine beginnende Fe<sub>3</sub>Si-Phasenbildung erst ab 1000 °C für 60 h beobachtet werden (siehe Abbildung 120).



**Abbildung 120: Versuch der Erzeugung des Fe<sub>3</sub>Si-„Pseudo“-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.**

Bei der genauen Betrachtung der Fe<sub>2</sub>NiSi-Versuche wurde bei 700 °C beobachtet, wie sich die Metalle verbinden und im Vergleich zur 600 °C-Messung der Silizium-Reflex bei 28 ° verschwindet. Es war die Bildung von FeNi<sub>3</sub>-Phasen wie zuvor bei dem Fe<sub>2</sub>NiAl-



Katalysator festzustellen [166]. Ab 800 °C wurden die Reflexe der Heusler-Phase und ab 1000 °C zudem Spuren von  $\text{Fe}_3\text{Si}$  vorgefunden (siehe Abbildung 121). Bei allen Versuchen wurde  $\alpha\text{-Fe}$  in Spuren bei 47 ° ermittelt.

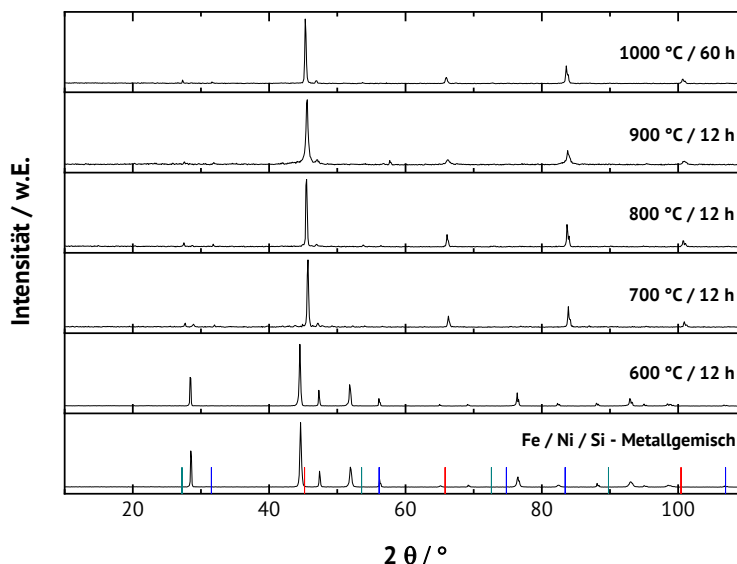


Abbildung 121: Erzeugung des  $\text{Fe}_2\text{NiSi}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.

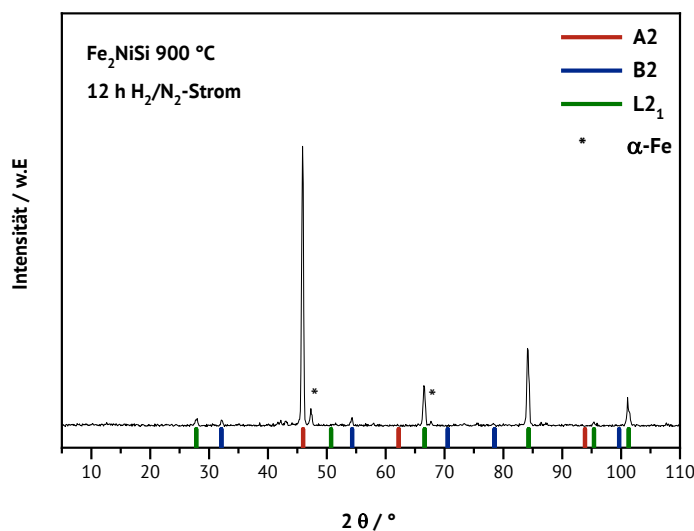
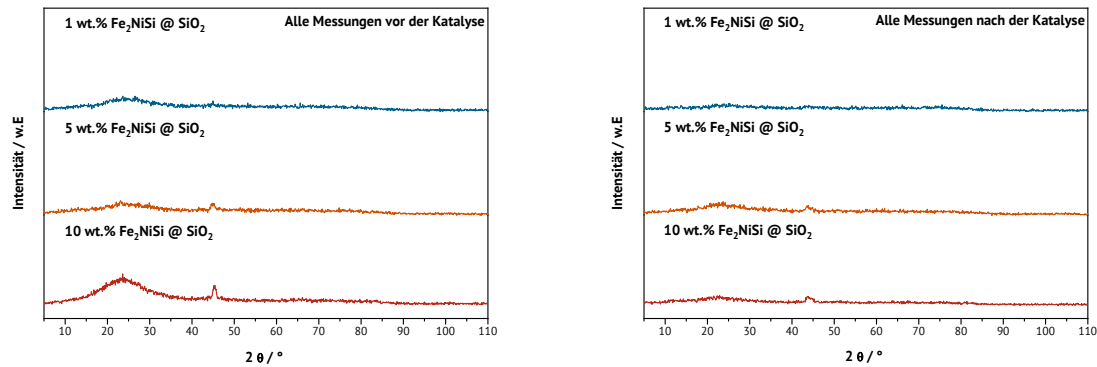


Abbildung 122:  $\text{Fe}_2\text{NiSi}$ -Heusler mittels thermischem metallischem Sintern hergestellt und Literaturvergleich.

Bei 900 °C konnten die besten Ergebnisse im Vergleich mit der Literatur für den  $\text{Fe}_2\text{NiSi}$ -Heusler erhalten werden [163], welcher nur kleine Mengen von  $\alpha\text{-Fe}$  enthielt (siehe Abbildung 122). Dieses Material wurde anschließend zur Herstellung der Katalysatoren 1-10 wt.% auf  $\text{SiO}_2$ -Trägermaterial eingesetzt. Vor der Katalyse konnte hierbei die A2-

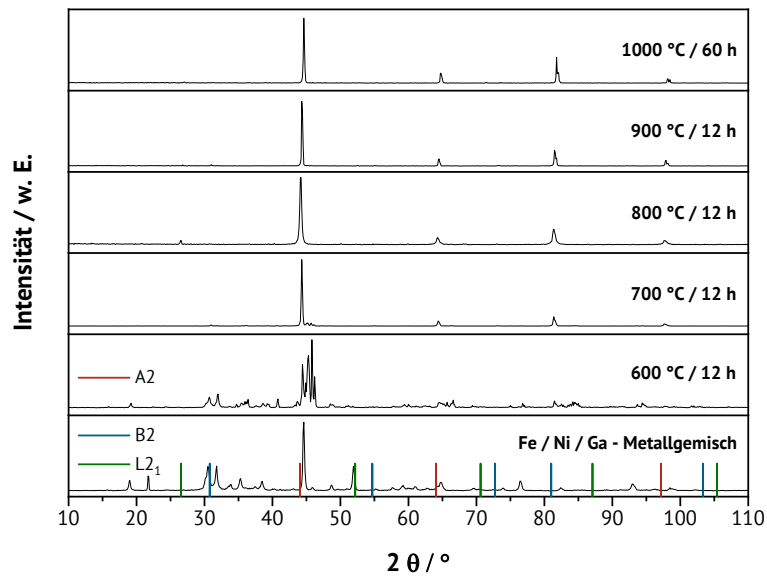
Phase beobachtet werden, welche nach der Katalyse nicht mehr zu erkennen ist. Dies könnte auf eine teilweise Zersetzung der Heusler-Phase und eventuelle Bildung von Fremdphasen bei 400 °C–450 °C hindeuten (siehe Abbildung 123).



**Abbildung 123: Fe<sub>2</sub>NiSi Heusler-Legierung 1 wt.%–10 wt.% auf SiO<sub>2</sub> mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor und nach der Katalyse.**

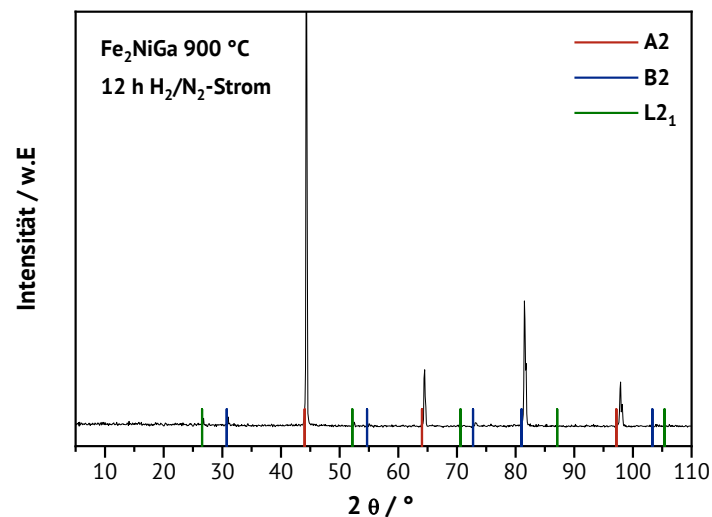
## Fe<sub>2</sub>NiGa

Fe<sub>2</sub>NiGa wurde ebenfalls als sehr geeignet in der Literatur beschrieben und untersucht, weswegen der Katalysator in diesem Zusammenhang beleuchtet wird. So konnte in der Literaturangaben zufolge beobachtet werden, dass Fe<sub>2</sub>NiGa im Vergleich zu Fe<sub>2</sub>NiSi die größte Gitterkonstante aus der Fe<sub>2</sub>NiZ-Reihe aufweist und die niedrigste thermische Stabilität in Bezug auf die Phasenumwandlung [161,163]. Zudem war in der Literatur der Bereich zur Herstellung der L2<sub>1</sub>-Phase im Fe-Ni-Ga-Phasendiagramm mit 850 °C–1000 °C beschreiben [167]. Außerdem konnte herausgestellt werden, dass bei hohen Nickelgehalten in der Mischung leichter die Fremdphasen Fe<sub>3</sub>Ga-Ni<sub>3</sub>Ga gebildet werden, weswegen die inverse Metallkombination Ni<sub>2</sub>FeGa nicht erzeugt wurde [167].



**Abbildung 124: Erzeugung des Fe<sub>2</sub>NiGa-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.**

In Übereinstimmung zu Literaturangaben konnte nachgewiesen werden, dass sich die Heusler-Legierung im Bereich von 800 °C–1000 °C fast phasenrein darstellen lässt (siehe Abbildung 124). Unterhalb dieser Temperatur konnten die beschriebenen Fe<sub>3</sub>Ga- und Ni<sub>3</sub>Ga-Phasen sowie weitere Fe-Ga- und Ni-Ga-Phasen beobachtet werden. Besonders gute Übereinstimmungen mit den Literaturdaten konnten um 900 °C erhalten werden (siehe Abbildung 125) [163], da bei 1000 °C eine Verminderung der B2- und L2<sub>1</sub>-Reflexe festgestellt werden konnte und die Ausbildung einer α-Eisen-Phase auftrat.



**Abbildung 125:**  $\text{Fe}_2\text{NiGa}$ -Heusler mittels thermischem metallischem Sintern hergestellt und Literaturvergleich [163].

Nach dem erfolgreichen Erhalt der Heusler-Legierung wurde dieses Material mittels Kugelmühle auf  $\text{SiO}_2$ -Trägermaterial aufgebracht. Da es sich um eines der ersten katalytischen Experimente handelte, ist die Beladung im Bereich von 1 wt.%–50 wt.% angefertigt worden, um herauszufinden welche Beladung die beste Konvergenz maximaler Oberfläche des Trägermaterials und maximal möglicher katalytischer Ergebnisse hervorbringt. Dabei war anhand des A2-Reflexes beobachtbar, dass die Heusler-Legierung nach der Kugelmühlenbehandlung erhalten blieb (siehe Abbildung 126). Interessanterweise wurden selbst bei 50 wt.% keine Strukturveränderungen nach der Katalyse festgestellt. Lediglich bei der 1 wt.%-Probe ist eine leichte Veränderung im Reflexmuster zu beobachten. Davon wurde abgeleitet, dass sich die Heusler-Legierung  $\text{Fe}_2\text{NiGa}$  mehrheitlich stabiler unter katalytischen Bedingungen verhält als die in der Literatur als stabiler beschriebene  $\text{Fe}_2\text{NiSi}$ -Legierung, welche nach der Katalyse keine A2-Phasen mehr aufwies (siehe Abbildung 127).

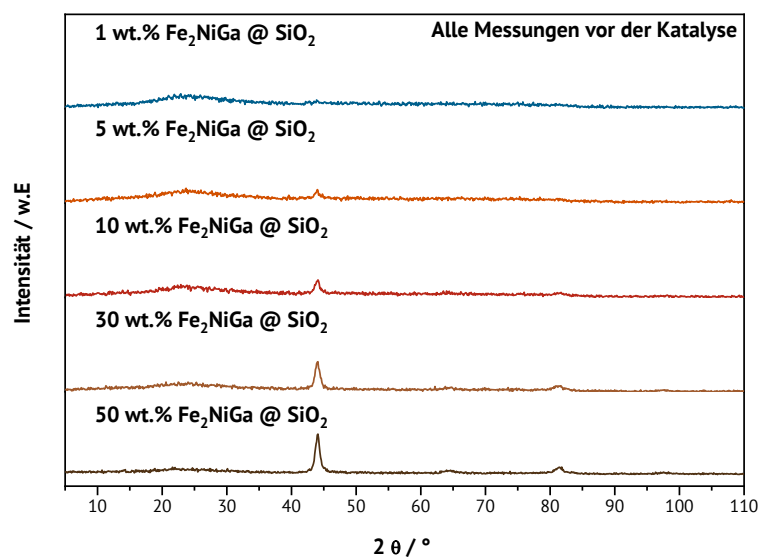


Abbildung 126: Fe<sub>2</sub>NiGa Heusler-Legierung 1 wt.%–50 wt.% auf SiO<sub>2</sub> mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor der Katalyse.

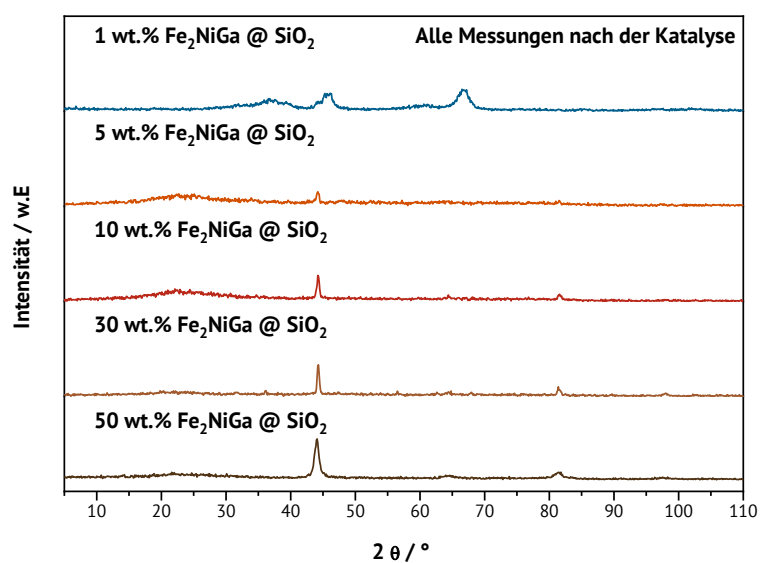


Abbildung 127: Fe<sub>2</sub>NiGa Heusler-Legierung 1 wt.%–50 wt.% auf SiO<sub>2</sub> mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle nach der Katalyse.

## Fe<sub>2</sub>NiSn

Bei der Kombination mit dem Z-Atom Zinn konnte nach Literaturangaben zwar die Heusler-Legierung erhalten werden, aber immer mit einer starken Fremdphase. In dieser Versuchsreihe wurde keine Heusler-Phase erhalten. Ab 600 °C waren im Metallgemisch erste Legierungen feststellbar, welche hauptsächlich aus Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>- und NiFe-Legierungen bestanden [166,168]. Ab 800 °C wurde zusätzlich eine  $\alpha$ -Eisen-Phase bei 45 ° neben einer weiteren NiSn-Phase beobachtet. Bei 900 °C–1000 °C war nur noch Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> und  $\alpha$ -Eisen auffindbar. Aus diesem Grund und dem Mangel an Heusler-Legierung wurde die Kombination Fe<sub>2</sub>NiSn nicht weiter in der Katalyse berücksichtigt.

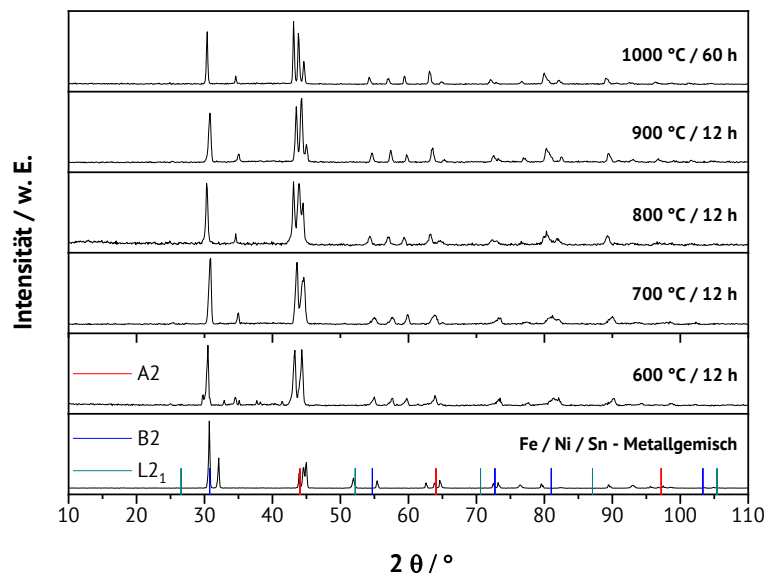


Abbildung 128: Versuch der Erzeugung des Fe<sub>2</sub>NiSn-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.

## Fe<sub>2</sub>MnSi

Aufgrund der erfolgreichen Versuche mit der Fe<sub>2</sub>NiSi-Heusler-Verbindung wurde versucht, dieses Prinzip auf das Y-Element Mangan anzuwenden. In der Literatur wurde beschrieben, dass diese Struktur erhaltbar wäre, wenn auch die Herstellung aus der Schmelze sich etwas komplexer darstellt [163,169]. Der kleine Umfang an Untersuchungen zu dieser Legierung konnte keine Veränderungen des Metallgemisches im Temperaturbereich

800 °C–900°C zeigen (siehe Abbildung 129). Daher wurde diese Kombination anschließend nicht weiter betrachtet.

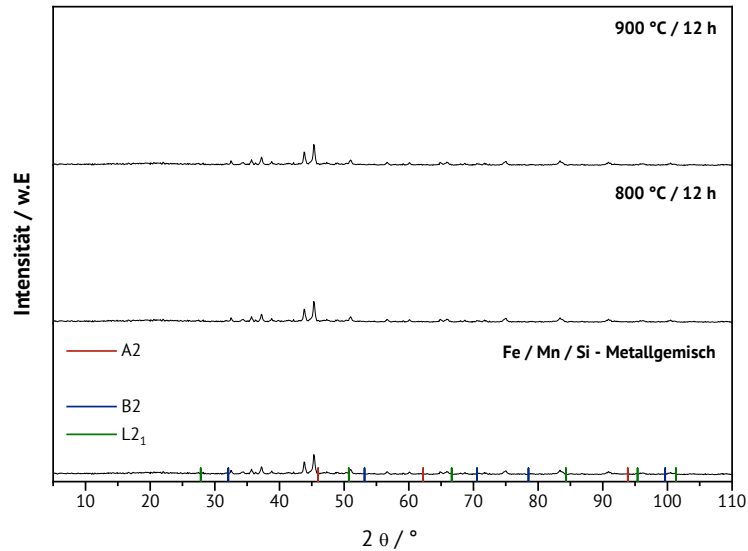


Abbildung 129: Versuch der Erzeugung des  $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.

## $\text{Fe}_2\text{MnSb}$

Ähnliches konnte bei der Kombination mit Antimon beobachtet werden. Bei dieser Kombination konnte keine Phasenveränderung bei den gewählten Versuchsparametern festgestellt werden (siehe Abbildung 130), wobei die aktuelle Literaturlage bisher nur aus theoretischen Arbeiten ergibt, dass eine solche Kombination möglich ist [170,171]. Als ebenfalls kompliziert in der Herstellung wurde in der Literatur die verwandte Kombination  $\text{Fe}_2\text{NiSb}$  geschrieben, daher wurde diese im weiteren Verlauf ebenfalls nicht weiter betrachtet.

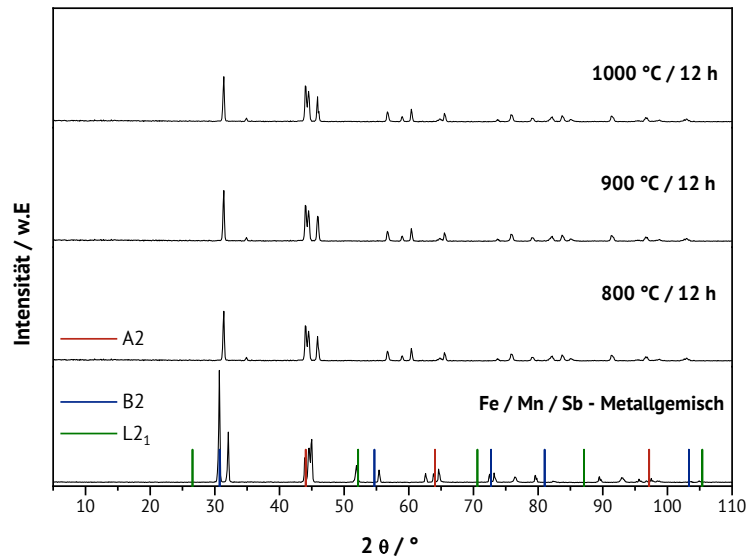
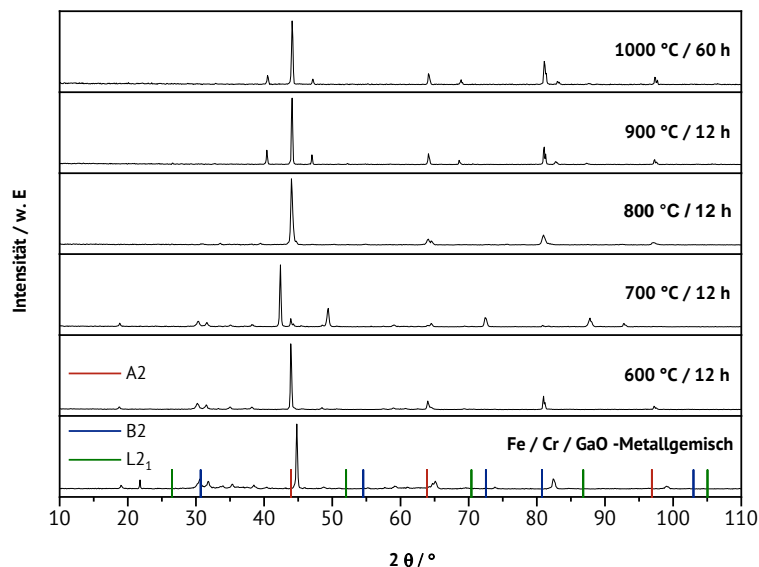


Abbildung 130: Versuch der Erzeugung des  $\text{Fe}_2\text{MnSb}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.

## $\text{Fe}_2\text{CrGa}$

Eine sehr interessante weitere Kombination der Heusler-Legierungen wurde mit der  $\text{Fe}_2\text{CrGa}$ -Legierung untersucht. In diesen Versuchen ist wie schon zuvor auf den Einsatz von Galliumoxid eingesetzt worden, welches sich leichter einbringen ließ als metallisches Gallium, da dieses unter Laborbedingungen flüssig wird und potentielle Probleme beim thermischen metallischen Sintern auslöst. In der Literatur wurde  $\text{Fe}_2\text{CrGa}$  einige Male beschrieben. Die Herstellung aus der Schmelze war hierbei nach einer Legierungsperiode von 8–11 d bei 800 °C–1146 °C erfolgreich festzustellen [27,172]. Bei den Untersuchungen durch das thermische metallische Sintern (siehe Abbildung 131) konnte eine erste Phasenumwandlung und damit eine erste Legierungsaktivität aus dem Metallgemisch ab 700 °C beobachtet werden, wobei die Abnahme der Reflexe des Chromes und des Galliumoxides im Bereich von 18 °, 30 ° und 31 ° vorlagen. Wie bereits in der Literatur beschrieben, wird für 800 °C eine Reflexverteilung mit mehrheitlich A2- und B2-Reflexen der Heusler-Phase festgestellt, mit starken Hinweisen auf die Superkäfing-Struktur der Heusler-Phase. Ab 900 °C–1000 °C wurde die bekannte  $\text{Fe}_3\text{Ga}$ -Phase sowie die  $\alpha$ -Eisen-Phase bei 45 ° beobachtet [139,173].





**Abbildung 131: Erzeugung des Fe<sub>2</sub>CrGa-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.**

Bei 800 °C wurde für die potentielle Heusler-Phase das literaturbekannte Phänomen der schlechten Erkennbarkeit der L2<sub>1</sub>-Phase beobachtet. Hierzu wurde die Erklärung gefunden, dass bei Eisen- und Chrom-Heusler-Legierungen diese Reflexe immer sehr schwach sind, da Eisen und Chrom nur einen kleinen Unterschied im atomaren Formfaktor aufweisen und somit die Reflexe des L2<sub>1</sub>-Superkäfigs annähernd eliminiert werden [172]. Es muss allerdings an dieser Stelle angemerkt werden, dass Fe<sub>3</sub>Ga-Legierungen ebenfalls über die Fähigkeit verfügen, A2-, B2- und je nach Temperatur und Dauer L1<sub>2</sub>- sowie DO<sub>3</sub>-Strukturen auszubilden, welche im Reflexmuster des Röntgenpulverdiffraktogrammes sehr nahe an jenen vom L2<sub>1</sub> liegen [173]. Aus diesem Grund wurde zu einem späteren Zeitpunkt eine Probe mit 980 °C auf einem höher auflösenden Röntgenpulverdiffraktometer vermessen, wobei keine weiteren Phasen festgestellt worden waren. Daher wurde nicht mit hundertprozentiger Sicherheit bewiesen, dass eine Heusler-Phase vorliegt (siehe Abbildung 132). Da aber in diesem Metallkombinationsbereich noch nicht viele Katalysen durchgeführt worden sind, wurden aus den 800 °C-Versuchen Proben für die Katalyse auf Aluminiumoxid-Trägermaterial aufgebracht. Dabei war die A2-Phase sowohl vor der Katalyse als auch danach gut zu beobachten (siehe Abbildung 133).

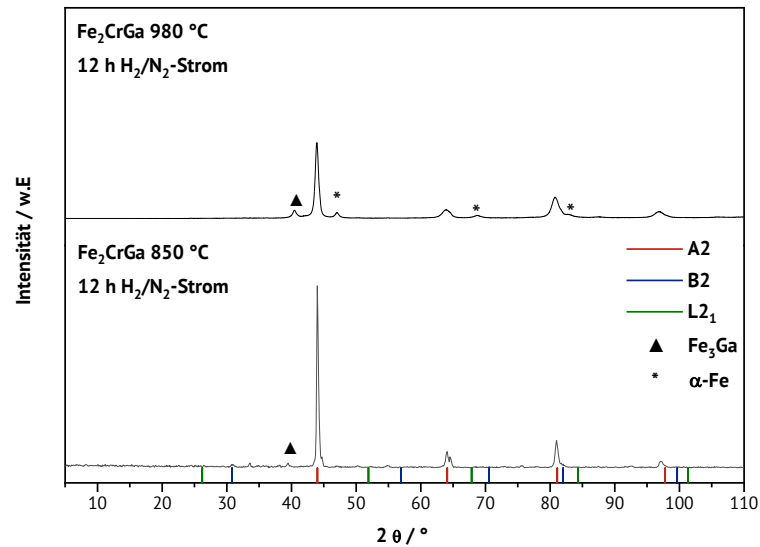


Abbildung 132:  $\text{Fe}_2\text{CrGa}$ -Heusler mittels thermischem metallischem Sintern und Literaturvergleich. Messung oben mit dem hochauflösenden XRD und unten auf dem Siemens D5005 XRD.

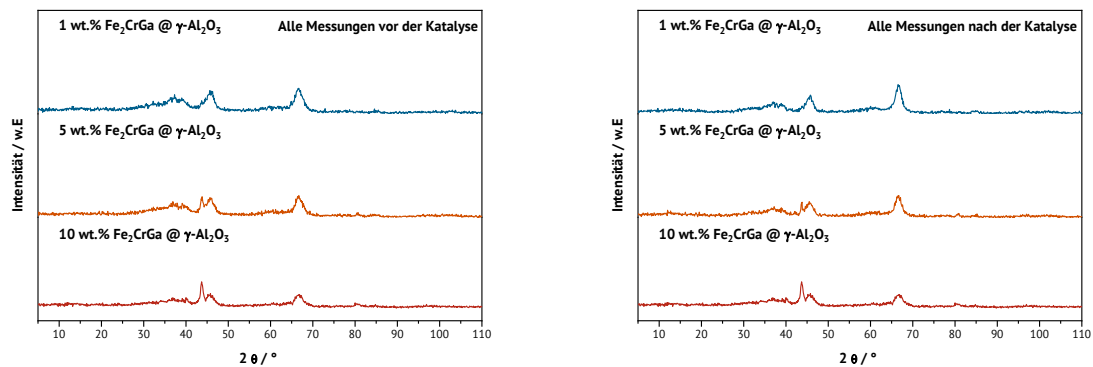
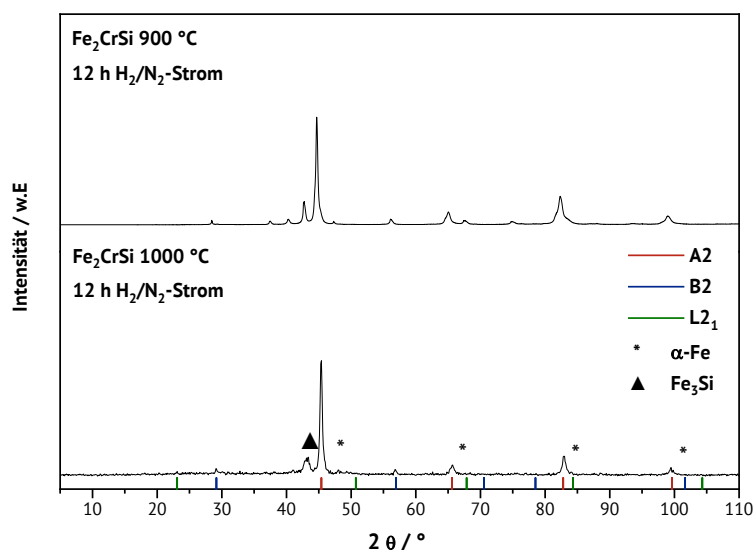


Abbildung 133:  $\text{Fe}_2\text{CrGa}$  Heusler-Legierung 1 wt.% – 10 wt.% auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor (links) und nach der Katalyse (rechts).

## $\text{Fe}_2\text{CrSi}$

Basierend auf den Resultaten aus den  $\text{Fe}_2\text{CrGa}$ -Versuchen und der Beschreibung in der Literatur, wurde in einer kleinen Testreihe versucht den  $\text{Fe}_2\text{CrSi}$ -Heusler zu erschließen. In der Literatur wird die Herstellung bei 800 °C aus der Schmelze und anschließender dreitägiger Nachbehandlung vorgeschlagen, wobei in neuerer Literatur bessere Bedingungen bei 900 °C für 5 h Behandlungszeit in einer Kugelmühle erwähnt

werden [46,164]. In den durchgeführten Experimenten konnte die A2-Phase wie auch die B2-Phase bei 900 °C mit einem hochauflösenden XRD gefunden werden. Der Versuch bei 1000 °C war aufgrund der vorangegangenen Versuche mit Silizium-basierten Heusler-Verbindungen gewählt worden. Dabei wurden neben einer  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Phase sowie einer  $\alpha$ -Eisen-Phase auch die A2- und B2-Phase gefunden [46,165]. Sehr schwach ist die Bildung des Superkäfigs und der dazugehörigen  $\text{L}_{21}$ -Struktur des Heuslers zu vermuten (siehe Abbildung 134). Es sei aber ebenfalls darauf hingewiesen, dass in diesem Zusammenhang die Anwesenheit der  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Spezies, welche zuvor als „Pseudo“-Heusler beschrieben wurde, ebenfalls eine der Heusler-Struktur ähnliche Struktur mit der  $\text{DO}_3$ -Phase ausbildet, weshalb hier nicht mit hundertprozentiger Sicherheit von einem Heusler ausgegangen werden konnte. Ähnlich den  $\text{Fe}_2\text{CrGa}$ -Versuchen wurden mit dieser Metallkombination noch nicht viele katalytische Versuche durchgeführt, weshalb aus den 1000 °C-Versuchen Proben für die Katalyse auf Aluminiumoxid-Trägermaterial aufgebracht wurden. Dabei konnte die A2-Phase sowohl vor als auch nach der Katalyse gut beobachtet werden (siehe Abbildung 135).



**Abbildung 134:**  $\text{Fe}_2\text{CrSi}$ -Heusler mittels thermischem metallischem Sintern und Literaturvergleich [46]. Messung oben mit dem hochauflösenden XRD und unten auf dem Siemens D5005 XRD.

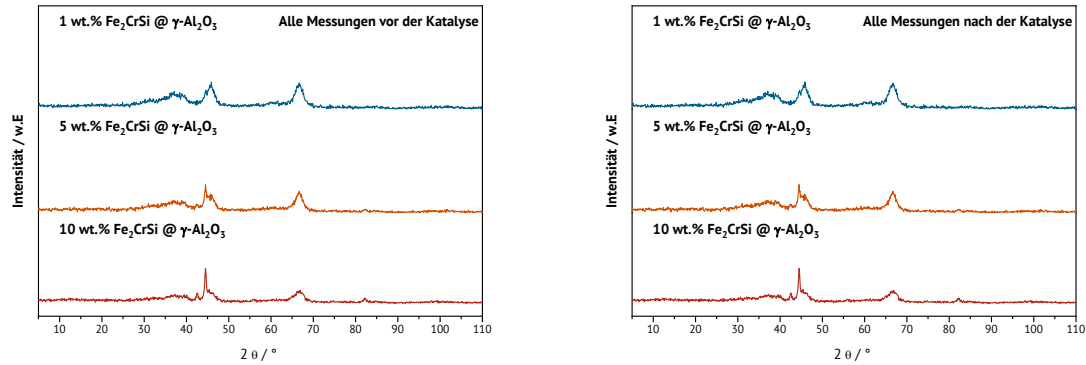


Abbildung 135:  $\text{Fe}_2\text{CrSi}$  Heusler-Legierung 1 wt.% – 10 wt.% auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor (links) und nach der Katalyse (rechts).

## $\text{Fe}_2\text{TiSn}$

Als letzte  $\text{Fe}_2\text{YZ}$ -Kombination wurde in einem kleinen Maßstab versucht, eine komplett andere Kombination mit  $\text{Fe}_2\text{TiSn}$  zu erschließen, welche in der Literatur erst vor kurzem großes Interesse aufgrund von Substitutionsatom-Defekten in der magnetoelektrischen Forschung erfahren hat [174,175]. In den durchgeführten Experimenten konnten die A2-Struktur und Teile der B2-Struktur festgestellt werden. Zusätzlich konnten  $\text{FeSn}$ -,  $\text{FeSn}_2$ - und  $\text{Fe}_3\text{Sn}$ -Phasen vorgefunden werden (siehe Abbildung 136) [175,176]. Daher wurde diese Reihe in den darauf folgenden katalytischen Experimenten betrachtet.

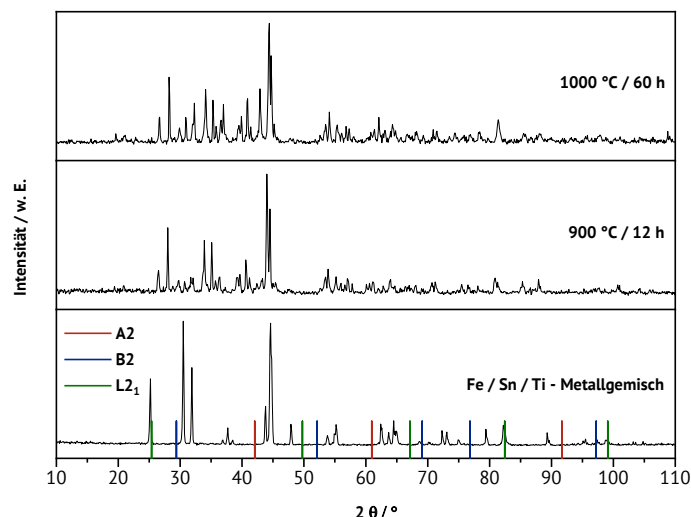


Abbildung 136: Versuch der Erzeugung des  $\text{Fe}_2\text{TiSn}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern und Literaturvergleich.

## Metallkombinationen $\text{Fe}_2\text{YZ}$

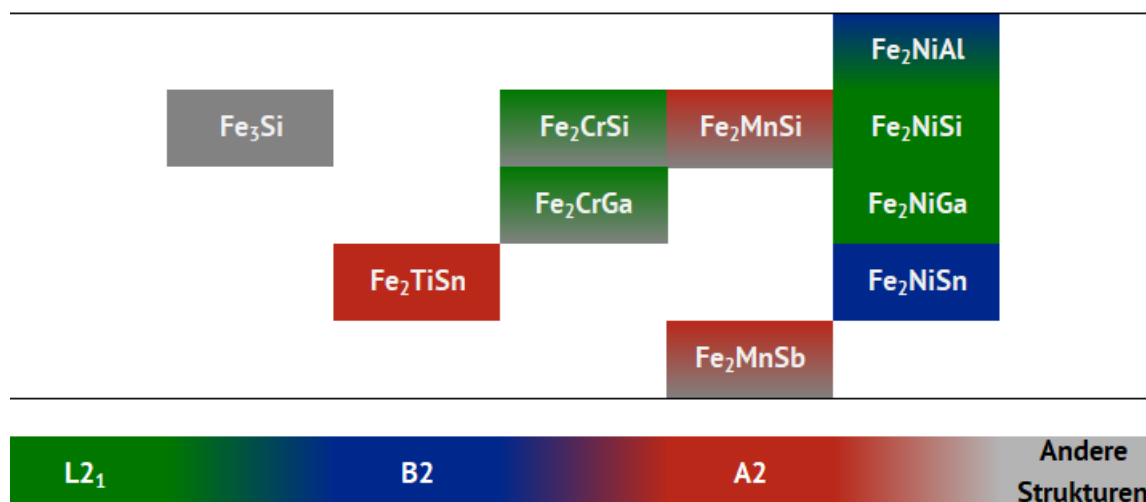


Abbildung 137: Metallkombinationen der  $\text{Fe}_2\text{YZ}$  Heusler-Legierungen mit der passenden Phasenklassifizierung, welche erreicht werden konnte.

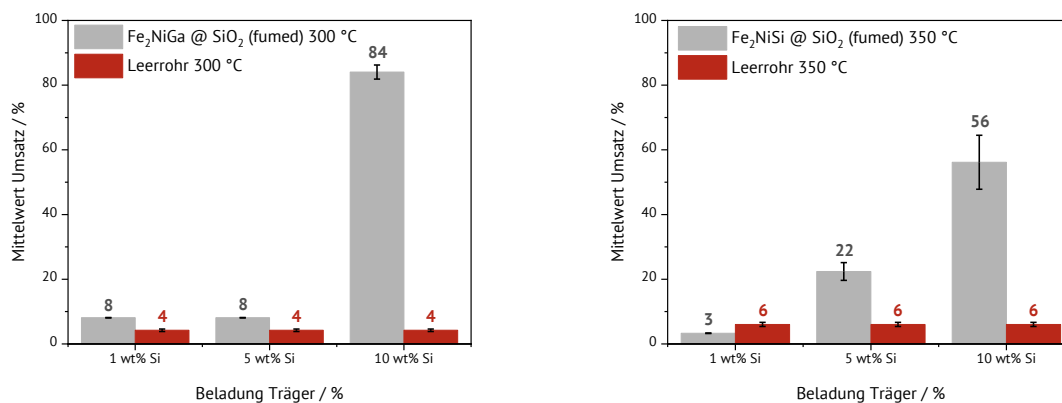
Zusammenfassend ist festzuhalten, dass bei dem  $\text{Fe}_2\text{NiAl}$ -Heusler zwar teilweise  $\text{L2}_1$ - und damit Heusler-Phasen-ähnliche Reflexe beobachtet wurden, aber die Fremdphasen insgesamt überwogen. Weiterhin konnte  $\text{Fe}_3\text{Si}$  hergestellt werden, um diesen mit den Heusler-Kombinationen  $\text{Fe}_2\text{YSi}$  zu vergleichen. Von diesen Kombinationen war  $\text{Fe}_2\text{CrSi}$  sehr vielversprechend obgleich hier gewisse Unsicherheiten in der Heusler-Legierung

vorliegen. Bei  $\text{Fe}_2\text{MnSi}$  war nur eine Fremdphase und die A2-Phase als höchste dem Heusler ähnliche Phase auffindbar. Dafür konnte  $\text{Fe}_2\text{NiSi}$  als Heusler mit der  $\text{L}_{21}$ -Phase erhalten werden. Ähnliche Unsicherheiten wie bei dem vorangegangenen Chrom-Versuch, wurden auch bei dem ebenfalls sehr vielversprechenden Heusler-Ansatz  $\text{Fe}_2\text{CrGa}$  gefunden. Die analoge Kombination mit dem Y-Atom Nickel ( $\text{Fe}_2\text{NiGa}$ ) wurde mit einer  $\text{L}_{21}$ -Phase erfolgreich erhalten. Bei der Untersuchung der Kombination  $\text{Fe}_2\text{TiSn}$  und  $\text{Fe}_2\text{MnSb}$  konnte lediglich die A2-Phase sowie Fremdphasen erhalten werden. Bei den Versuchen mit der Kombination  $\text{Fe}_2\text{NiSn}$  konnten ebenfalls nur die A2- und die B2-Phase des Heuslers erhalten werden.

## 5.6.2 Katalytische Untersuchungen der $\text{Fe}_2\text{YZ}$ -Heusler

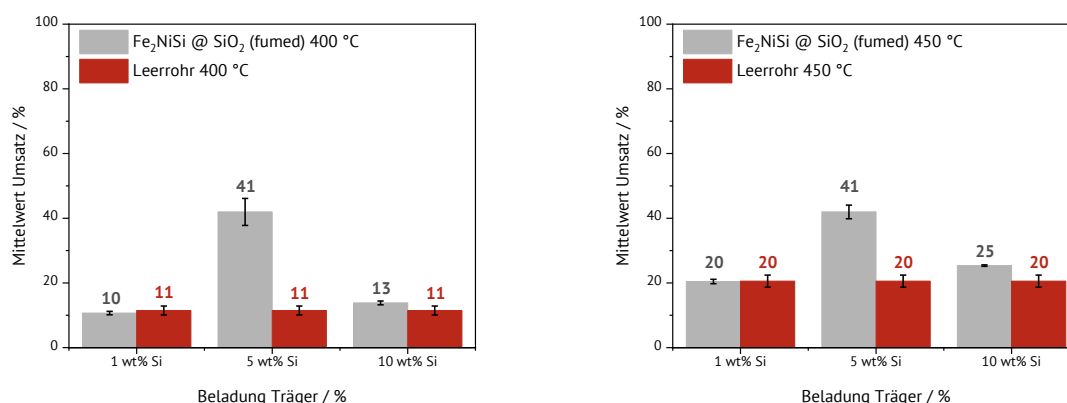
### $\text{Fe}_2\text{NiSi}$

In der katalytischen Untersuchung der  $\text{Fe}_2\text{NiSi}$  Heusler-Legierungen auf fumed Siliziumdioxid, konnte bei 300 °C nur für 10 wt.%  $\text{SiO}_2$  ein wesentlich höherer Umsatz gefunden werden. Im Gegensatz dazu wurde bei 350 °C sowohl für 5 wt.%  $\text{SiO}_2$  als auch für 10 wt.%  $\text{SiO}_2$  ein höherer Umsatz als bei der Blindmessung gefunden (siehe Abbildung 138).



**Abbildung 138:** Mittelwerte der Umsätze der  $\text{Fe}_2\text{NiSi}$ -Katalysatoren bei 300 °C und 350 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.

Bei der Betrachtung der Temperaturen 400 °C und 450 °C wurde beobachtet, wie sich nur bei 5 wt.% @SiO<sub>2</sub> ein deutlich höherer Umsatz im Vergleich zu dem Blindversuch einstellt (siehe Abbildung 139).



**Abbildung 139: Mittelwerte der Umsätze der Fe<sub>2</sub>NiSi-Katalysatoren bei 400 °C und 450 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.**

Für den 1 wt.% Fe<sub>2</sub>NiSi @SiO<sub>2</sub> Katalysator wurde nur die Ausbeute des Leerrohrs beobachtet. Interessanterweise wurden ab 5 wt.% Fe<sub>2</sub>NiSi @SiO<sub>2</sub> eine steigende Bildung von Methan und Ethen festgestellt, wobei die Bildung von Kohlenstoffmonoxid bis auf 450 °C als gleichbleibend hoch verbleibt (siehe Abbildung 140). Hervorgehoben werden muss, dass bei 10 wt.% @SiO<sub>2</sub> eine komplett andere Verteilung gefunden werden. So war bei 300 °C–350 °C eine erhöhte Kohlenmonoxidbildung beobachtbar. Ab 400 °C können auch größere Anteile an Methan und Ethen sowie kleinere Anteile an Propen nachgewiesen werden. Ab 450 °C kommt es zu einem deutlichen Einbruch der Ausbeute und in der Tendenz wurde der Trend zur Verminderung der Ausbeute bei Temperaturen von 300 °C – 450 °C ermittelt (siehe Abbildung 141). Diese Beobachtungen im Hinblick auf das Reaktionsverhalten bei steigenden Temperaturen und steigender Beladung könnten auf starke Fe-O-Si-Bindungen und die sich vermehrt bildenden Siliziumoxide bei der Reaktion zurückzuführen sein, welche Literaturangaben zufolge bei der Erforschung der Fischer-Tropsch-Synthese von stark eisen- und siliziumhaltigen Metall-Träger-Systemen festgestellt wurden [177].

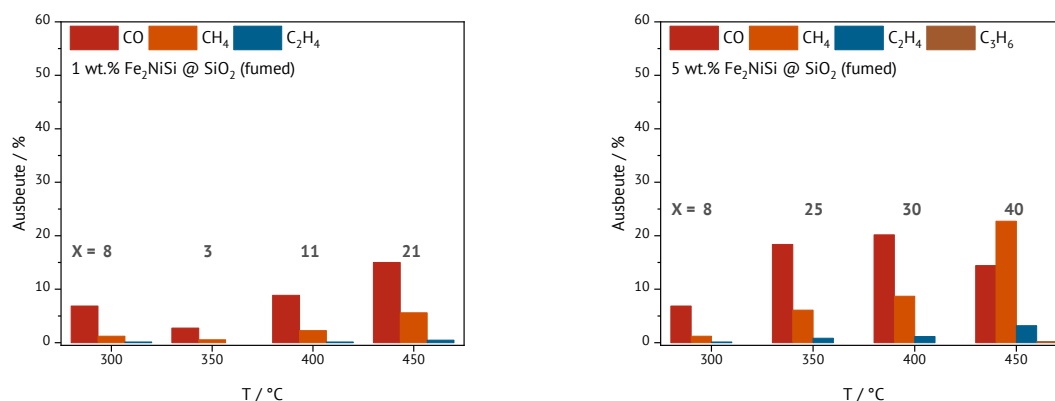


Abbildung 140: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Fe<sub>2</sub>NiSi-Katalysatoren mit 1 wt.% und 5 wt.% Beladung auf SiO<sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.

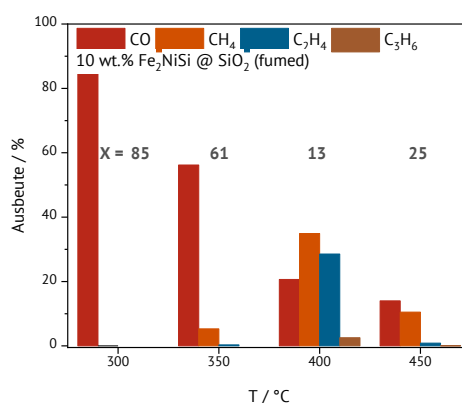


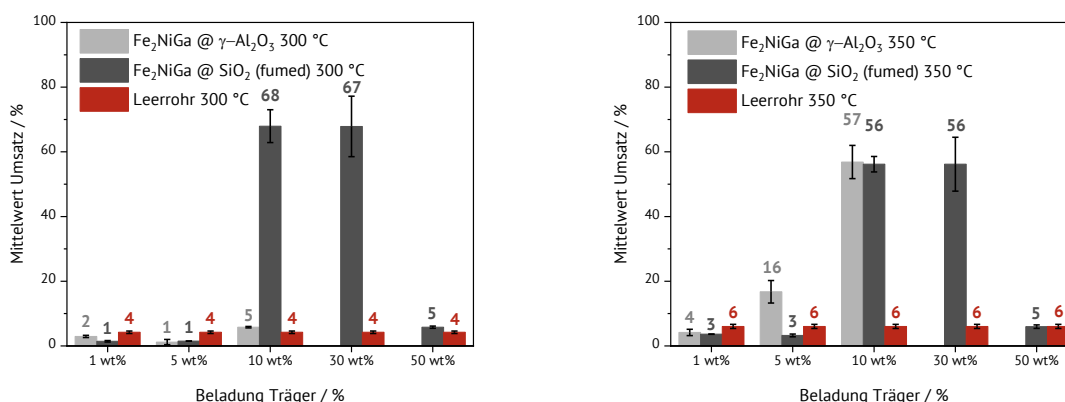
Abbildung 141: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Fe<sub>2</sub>NiSi-Katalysatoren mit 10 wt.% Beladung auf SiO<sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.

## Fe<sub>2</sub>NiGa

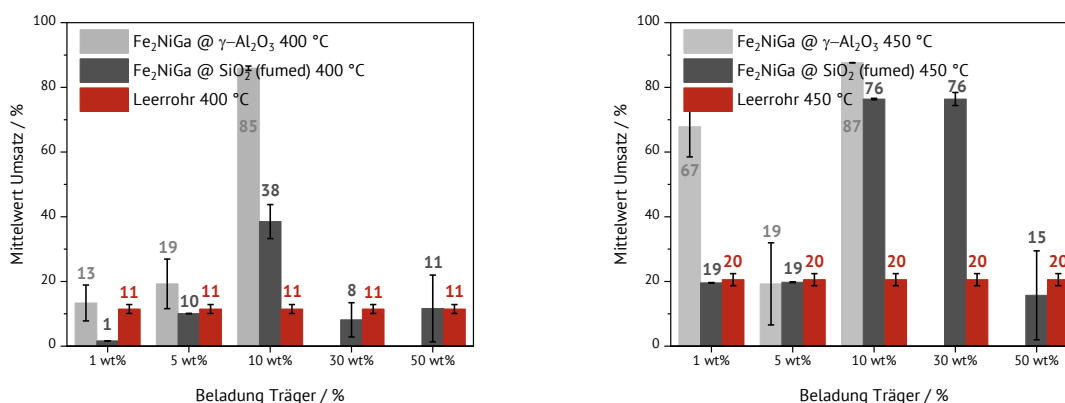
In der Literatur wurde die analoge Heusler-Kombination Ni<sub>2</sub>FeGa mit einem hohen Umsatz und einer hohen Selektivität für Methanol gefunden [56]. Basierend auf diesen Versuchen wurde Fe<sub>2</sub>NiGa sowohl auf fumed Siliziumdioxid als auch auf Aluminiumoxid untersucht. Bei diesen Untersuchungen konnte beobachtet werden, dass der auf Siliziumdioxid basierende Katalysator bei 300 °C und bei 350 °C höhere Umsätze für 10 wt.% @SiO<sub>2</sub> sowie 30 wt.% @SiO<sub>2</sub> aufweist. Ab 350 °C konnten ebenfalls für 5 wt.% und 10 wt.% @Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> höhere Umsätze als bei den Blindversuchen nachgewiesen werden. Zudem wurde festgestellt, dass die Umsätze des 10 wt.% und des 30 wt. %-Ansatzes im ähnlichen Bereich liegen (siehe Abbildung 142). Bei 400 °C wurden bei allen Versuchen mit



Aluminiumoxid höhere Umsätze als in den Blindversuchen gefunden, wobei bei 10 wt.% @Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der höchste Umsatz festgestellt wurde. Dies war auch bei 450 °C zu beobachten, wohingegen die Versuche 10 wt.% @SiO<sub>2</sub> sowie 30 wt.% @SiO<sub>2</sub> wieder höhere Umsätze verzeichneten (siehe Abbildung 143). Allgemein konnte herausgefunden werden, dass die 10 wt.%- und 30 wt.%-Ansätze ähnliche Ergebnisse lieferten. Die niedrigen Umsätze bei 50 wt.% waren durch die geringe verbleibende Oberfläche zu erklären (siehe Tabelle 4). Darüber konnte kein höherer Umsatz festgestellt werden. Die Probenstärke mit dem Aluminiumoxid-Trägermaterial waren durch Effekte aus der chemischen Ähnlichkeit des Galliums und des Aluminiums erklärbar.



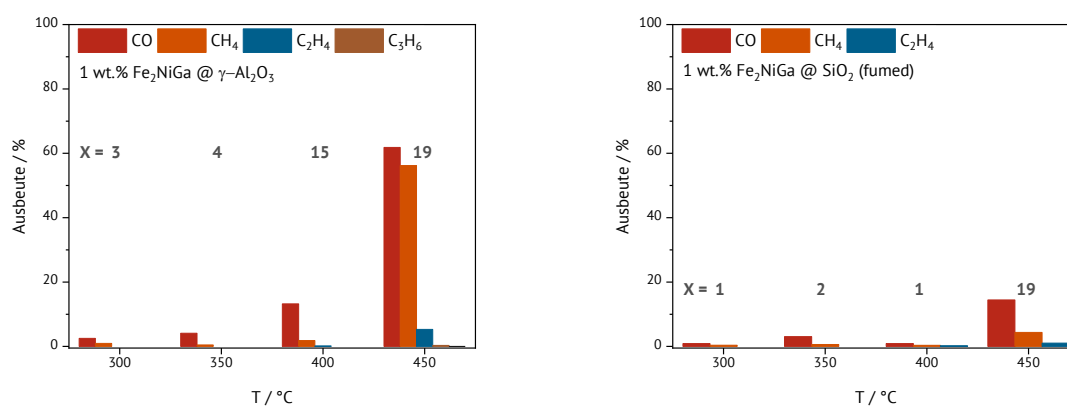
**Abbildung 142: Mittelwerte der Umsätze der Fe<sub>2</sub>NiGa-Katalysatoren bei 300 °C und 350 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.**



**Abbildung 143: Mittelwerte der Umsätze der Fe<sub>2</sub>NiGa-Katalysatoren bei 400 °C und 450 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.**

Bei der Betrachtung der Ausbeuten war feststellbar, dass in fast allen Beladungen und Trägerkombinationen Kohlenmonoxid das Hauptprodukt darstellte (siehe Abbildung 144-

Abbildung 147). Dabei wurde häufig Methan als zweithäufigste Verbindung, gefolgt von Ethen, vorgefunden. Ethan und Propen konnten nur in Spuren nachgewiesen werden. In der Reihe der Katalysatoren wurde nur eine dieser Trendabweichungen gefunden, welche bei 5 wt.% @ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 350 °C vorliegt (siehe Abbildung 145). In diesem Experiment ist die höchste Ausbeute für Ethen feststellbar. Damit wurde ein anderes Verhalten für den auf Eisen basierenden Heusler beobachtet, als das Verhalten der in der Literatur beschriebenen Legierungen  $\text{Ni}_2\text{FeGa}$  und  $\text{FeGa}$  [56]. In der Literatur war geschlussfolgert worden, dass die Y-Position des Eisens zu  $\text{C}_3$ -Fraktionen in der Katalyse führt. Dieses Verhalten entspricht dem katalytischen Charakter der  $\text{NiGa}$ -Verbindung. Bei  $\text{FeGa}$  konnte aufgrund von starker  $\text{CO}_2$ -Adsorption keine Katalyse erreicht werden [56]. Mit der Einführung des Nickelatoms in der Y-Position zum  $\text{Fe}_2\text{NiGa}$  war somit durch die Betrachtung der mittleren Produktselektivitäten die These von Kojima *et al.* unterstützbar, dass die Position die katalytischen Eigenschaften bestimmt [53]. Die allgemeine Reaktivität in der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung könnte somit als leicht verbesserte  $\text{FeGa}$ -Legierung beschrieben werden, da hier die sehr starke Adsorption bei höheren Temperaturen vermutlich teilweise durch den Einfluss des Nickels abgeschwächt wurde und somit katalytische Umsätze möglich wurden.



**Abbildung 144** Ausbeute bei 300 °C–450 °C von  $\text{Fe}_2\text{NiGa}$ -Katalysatoren mit 1 wt.% Beladung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.

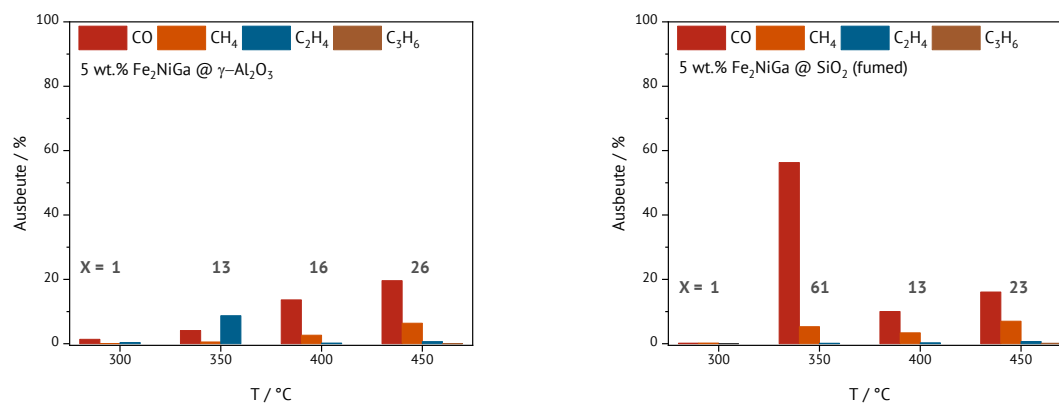


Abbildung 145: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Fe<sub>2</sub>NiGa-Katalysatoren mit 5 wt.% Beladung auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.

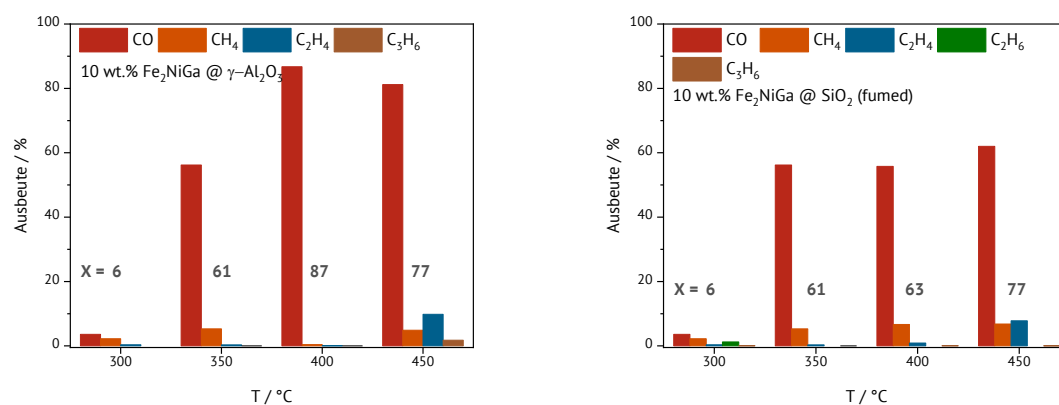


Abbildung 146: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Fe<sub>2</sub>NiGa-Katalysatoren mit 10 wt.% Beladung auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.

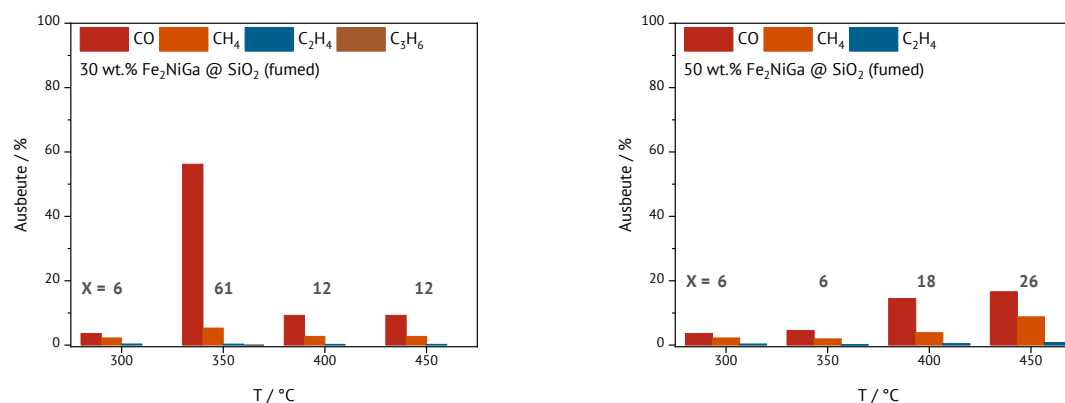


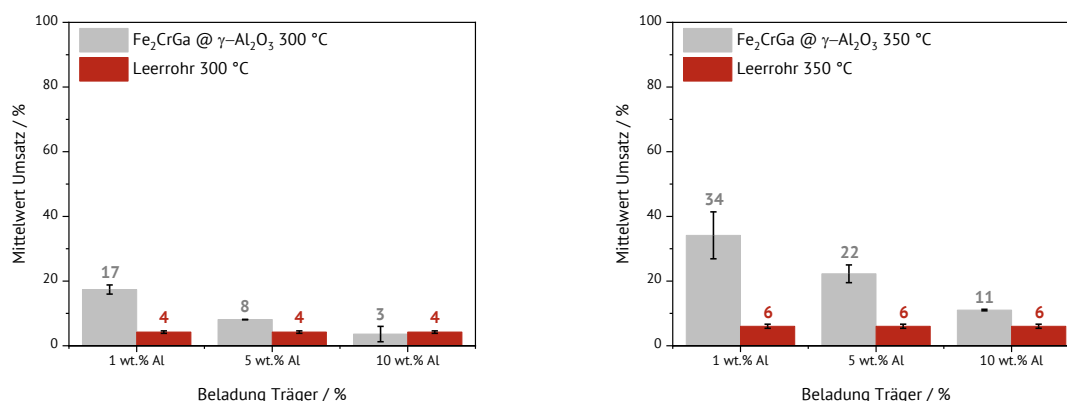
Abbildung 147: Mittlere Produktselektivität bei 300 °C–450 °C von Fe<sub>2</sub>NiGa-Katalysatoren mit 30 wt.% und 50 wt.% Beladung auf SiO<sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.

**Tabelle 4: Oberflächen nach der BET-Methode der Fe<sub>2</sub>NiGa-Katalysatoren auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub>; bestimmt mittels Stickstoffphysisorption sowie die BET-Oberflächen der nicht in der Katalyse vermessenen 30 wt.% und 50 wt.% @ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren.**

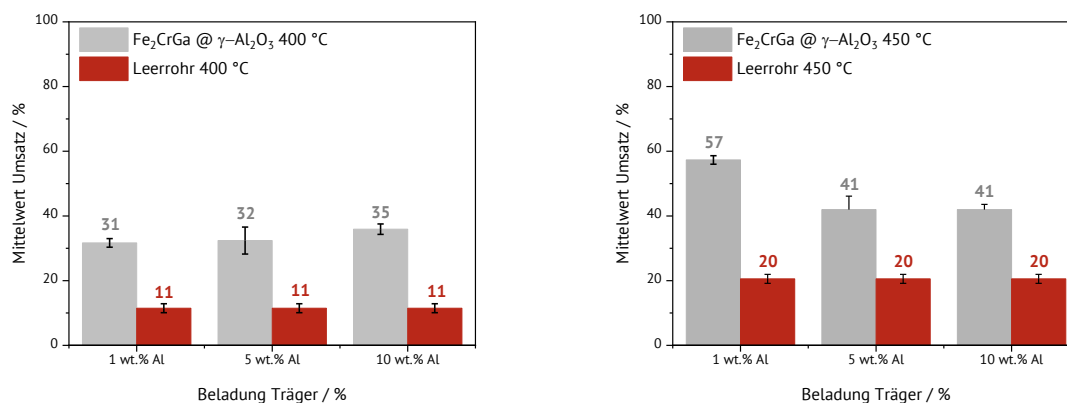
Träger	A <sub>BET</sub> (Blank) / m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup>	A <sub>BET</sub> (1 wt.%) / m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup>	A <sub>BET</sub> (5 wt.%) / m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup>	A <sub>BET</sub> (10 wt.%) / m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup>
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>213,9</b>	<b>185,0</b>	<b>131,1</b>	<b>180,2</b>
SiO <sub>2</sub>	<b>417,6</b>	<b>227,4</b>	<b>219,9</b>	<b>192,9</b>
Träger	A <sub>BET</sub> (30 wt.%) / m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup>	A <sub>BET</sub> (50 wt.%) / m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup>		
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	134,3*	48,6*		
SiO <sub>2</sub>	123,3	99,3		

## Fe<sub>2</sub>CrGa

Mit dieser Katalysatorkombination konnte beobachtet werden, dass bei 300 °C und 350 °C jeweils die 1 wt.% @ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Versuche deutlich bessere Umsätze im Vergleich zu dem Blindversuch zeigten, als die 5 wt.% @ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Versuche und dem abnehmenden Trend folgend die 10 wt.% @ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Versuche (siehe Abbildung 148). Dahingegen wurden für die 400 °C-Versuche relativ gleichbleibende mittlere Umsätze für alle Beladungen festgestellt. Diese konnten ebenfalls für 450 °C bei dem 5 wt. % @ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator und 10 wt.% @ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator beobachtet werden. Hierbei zeigte der 1 wt.% @ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Versuch wiederum einen höheren mittleren Umsatz im Vergleich zu den Blindversuchen (siehe Abbildung 149).

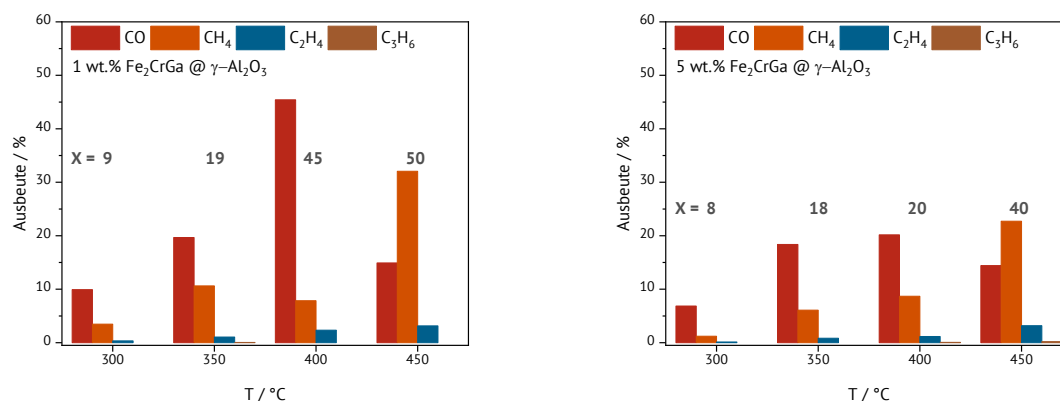


**Abbildung 148: Mittelwert der Umsätze der Fe<sub>2</sub>CrGa-Katalysatoren bei 300 °C und 350 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.**

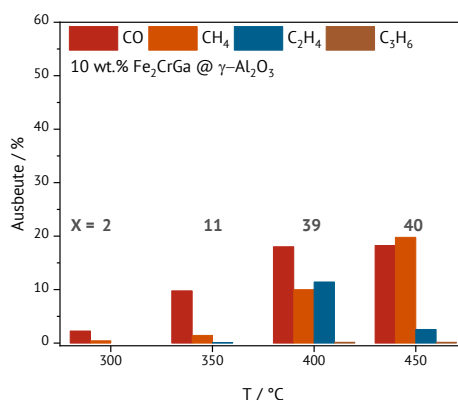


**Abbildung 149: Mittelwert der Umsätze der Fe<sub>2</sub>CrGa-Katalysatoren bei 400 °C und 450 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.**

In der Ausbeute der Fe<sub>2</sub>CrGa-Versuche konnte ein ähnlicher Trend wie bei den anderen Fe-basierenden Heusler-Strukturen beobachtet werden. Bis 400 °C wurde als Hauptprodukt zunehmend Kohlenmonoxid gebildet, gefolgt von Methan und etwas Ethen (siehe Abbildung 150). Mit steigender Temperatur steigt die Ausbeute von Methan, bevor es bei 450 °C für 1 wt.% @Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 5 wt.% @Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zum Hauptprodukt wurde, gefolgt von Kohlenmonoxid, Ethen und Spuren von Propen. Bei der höchsten Beladung (10 wt.% @Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) konnte ab 400 °C eine deutliche Erhöhung der Methan- und Ethen-Ausbeute festgestellt werden. Dafür wurde für den 10 wt.% @Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator bei 450 °C wiederum ein ähnliches Verhalten wie bei den anderen Katalysatoren nachgewiesen (siehe Abbildung 151). Wahrscheinlich ist hier, wie zuvor schon bei dem Fe<sub>2</sub>NiGa-Versuch, wiederum der Effekt der FeGa-Legierung beobachtbar [56]. Allerdings scheint sich der Einfluss des Chroms auf die Katalyse ab 450 °C leicht von dem des Nickels zu unterscheiden. In der Literatur wurde Chrom als sinnvoller Promotor für die FTS-Reaktion gefunden, da bei Chrom leicht Oxide gebildet werden können und diese die Eigenschaften des Eisens unterstützen sowie die effektive Katalysatoroberfläche durch zusätzliche reaktive Zentren vergrößern können [178,179].



**Abbildung 150:** Mittlere Produktselektivität bei 300 °C–450 °C von Fe<sub>2</sub>CrGa-Katalysatoren mit 1 wt.% und 5 wt.% Beladung auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.

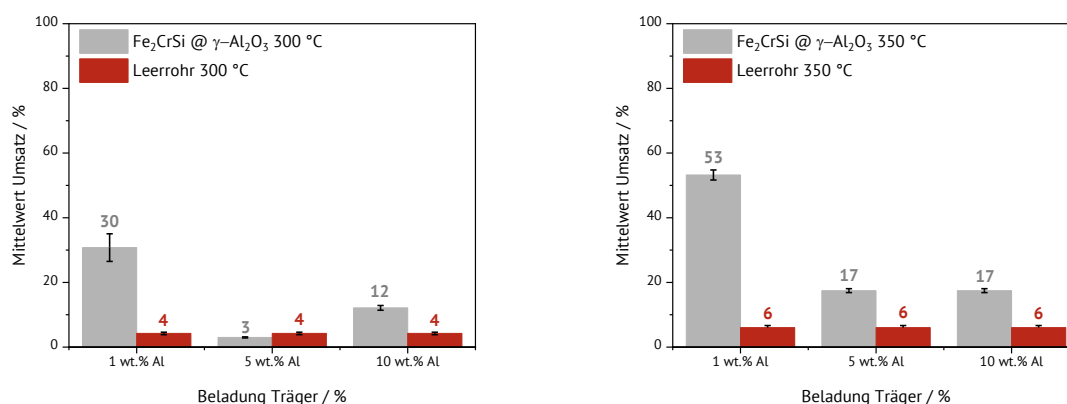


**Abbildung 151:** Mittlere Produktselektivität bei 300 °C–450 °C von Fe<sub>2</sub>CrGa-Katalysatoren mit 10 wt.% Beladung auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.

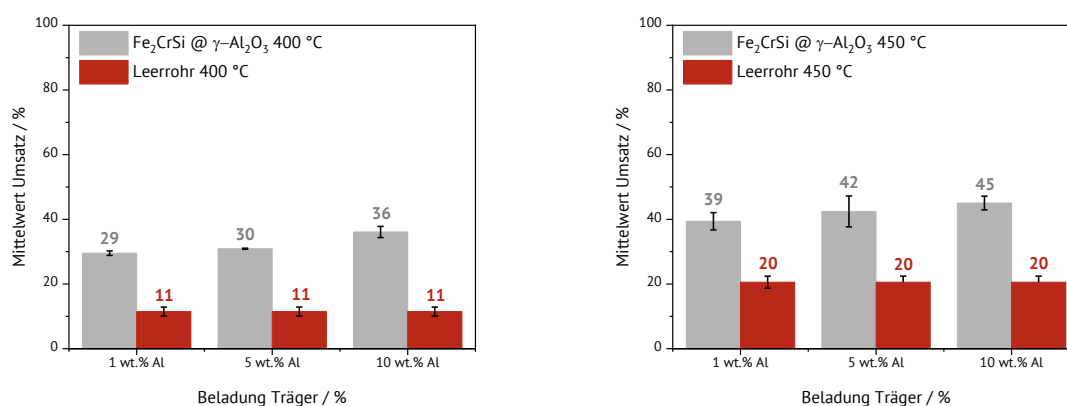
## Fe<sub>2</sub>CrSi

Ähnlich den vorherigen Fe<sub>2</sub>CrGa-Versuchen, konnte bei den Fe<sub>2</sub>CrSi-Versuchen beobachtet werden, dass bei 300 °C und 350 °C jeweils die 1 wt.% @Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Versuche deutlich bessere Umsätze im Vergleich zu dem Blindversuch zeigten als die anderen Beladungen (siehe Abbildung 152). Als sehr interessante Beobachtung muss dabei festgehalten werden, dass bis auf den 5 wt.% @Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bei 300 °C alle Versuche Umsätze oberhalb des Blindversuch-Umsatzes ergeben. Für 400 °C sowie 450 °C wurde ein annähernd gleichbleibender Umsatz mit vergleichbarer Schwankungsbreite bei allen Beladungen

beobachtet. Dabei wurde ein deutlich höherer Umsatz als bei den Blindversuchen erzielt (siehe Abbildung 153).



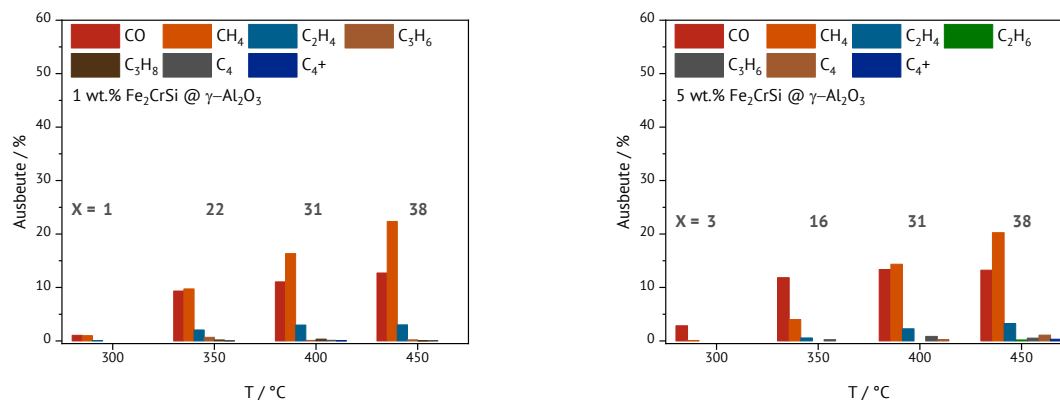
**Abbildung 152: Mittelwerte der Umsätze der  $\text{Fe}_2\text{CrSi}$ -Katalysatoren bei 300 °C und 350 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.**



**Abbildung 153: Mittelwerte der Umsätze der  $\text{Fe}_2\text{CrSi}$ -Katalysatoren bei 400 °C und 450 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.**

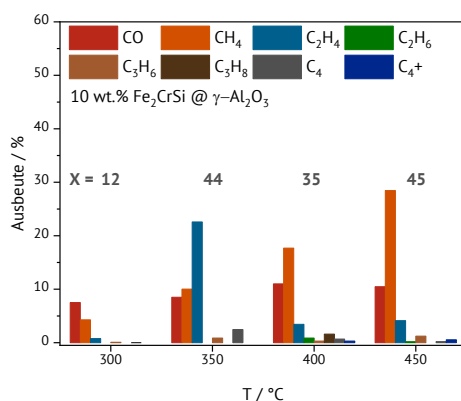
Das Produktspektrum der  $\text{Fe}_2\text{CrSi}$ -Versuche weist im Gegensatz zu  $\text{Fe}_2\text{CrGa}$  eine deutlich höhere Vielfalt auf. Bei den Versuchen mit 1 wt.%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  konnte ab 350 °C als Hauptprodukt mit der größten Ausbeute Methan, gefolgt von Kohlenstoffmonoxid, Ethen, Propan, Propan sowie Spuren von C4- und C4+-Kohlenwasserstoffen nachgewiesen werden (siehe Abbildung 154, links). Bei den Versuchen mit 5 wt.%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  konnte ebenfalls ab 350 °C, zusammen mit allen weiteren Kohlenwasserstoffen, eine Zunahme der Methan- ausbeute festgestellt werden. Die Strukturen der C4- und C4+-Kohlenwasserstoffe wurden aufgrund ihrer geringen Mengen nicht weiter aufgeklärt. Der Effekt, dass bei 350 °C

deutlich mehr Methan als Kohlenmonoxid vorgefunden wurde und dass die Ausbeute aller Produkte mit der Temperatur stieg, konnte in intensivierter Form für 10 wt.% @  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Bereich von 300 °C beobachtet werden. Dabei war hierbei die größte Bandbreite an Produkten in allen bisherigen Versuchen beobachtbar (siehe Abbildung 155). Bei dem 350 °C- Versuch wurde zum Messungszeitpunkt zusätzlich ein Maximum in der Ethen-Ausbeute durchlaufen, weshalb dieses als Hauptprodukt für die 350 °C beobachtet werden konnte. Interessanterweise ist bei  $\text{Fe}_2\text{CrSi}$  im Vergleich zu dem  $\text{Fe}_2\text{NiSi}$ -Katalysator eine durchgehend deutlich höhere Produktvielfalt zu finden, was neben dem Fe-O-Si-Effekt auch noch auf Einflüsse des Chroms in dieser Legierung hindeutet [177]. Für Chrom wurde nach Literaturangaben gefunden, dass dieses bei Eisenkatalysatoren zu niedrigeren Ethen- bzw. Ethan-Ausbeuten führt, aber dafür wurde höheres Kettenwachstum zu C4- bzw. C4+-Produkten durch die Carbiddbildung festgestellt. Als aktive Promotoren wurden in der Literatur Chromoxide wie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  diskutiert [178,179].



**Abbildung 154:** Ausbeute bei 300 °C–450 °C von  $\text{Fe}_2\text{CrSi}$ -Katalysatoren mit 1 wt.% und 5 wt.% Beladung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.





**Abbildung 155:** Ausbeute bei 300 °C–450 °C von  $\text{Fe}_2\text{CrSi}$ -Katalysatoren mit 10 wt.% Beladung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.

Zusammenfassend ist bei den  $\text{Fe}_2\text{NiZ}$ -Versuchen festzustellen, dass die Produkte Kohlenmonoxid, Methan, Ethen und Propen gebildet wurden. Zudem wurde im Fall des  $\text{Fe}_2\text{NiSi}$  eine deutlich erhöhte Kohlenmonoxidbildung festgestellt. Im Fall der  $\text{Fe}_2\text{NiGa}$ -Katalysatoren waren ähnliche Resultate erhaltbar. Mit steigender Temperatur und steigender Beladung wurden teilweise erhöhte Ausbeuten nachgewiesen. Hierbei war zu finden, dass Siliziumdioxid-geträgerte Katalysatoren teilweise bei 10 wt.% und 30 wt.% schon bei niedrigen Temperaturen gute Umsätze lieferten, wohingegen die Aluminiumoxid-geträgerten Katalysatoren mit steigender Temperatur zunehmend gute Resultate lieferten. In dieser Versuchsreihe wurde auch untersucht, ob der ideale Bereich der Beladung für die Katalysatoren zwischen 1 wt.% und 10 wt.% (im untersuchten Bereich, siehe Tabelle 4) liegt. Für die  $\text{Fe}_2\text{CrZ}$ -Katalysatoren wurden spannendere Ergebnisse erhalten. So waren bei dem  $\text{Fe}_2\text{CrGa}$ -Katalysator ähnliche Produkte wie zuvor bei dem  $\text{Fe}_2\text{NiGa}$ -Katalysator gefunden worden, allerdings mit höheren Ausbeuten. Hierbei war eine Zunahme des Kohlenmonoxids, Methans, Ethens sowie Propens mit steigender Temperatur beobachtbar. Sehr interessante gebildete Produkte wurden dagegen bei den  $\text{Fe}_2\text{CrSi}$ -Katalysatoren gefunden. Dabei wurden Kohlenmonoxid, Methan, Ethen, Ethan, Propen, Propan sowie Spuren einer  $\text{C}_4$ - und einer  $\text{C}_4^+$ -Fraktion beobachtet. Dabei wurde beobachtet, wie die Spuren der  $\text{C}_4$ -Fraktion mit steigender Temperatur, ähnlich dem Ethen, abnahmen und für die  $\text{C}_4^+$ -Fraktion zunahmen.

## 5.7 Metallisch hergestellte Heusler der Gruppe $\text{Co}_2\text{YZ}$

Die Kombination von Kobalt und Eisen in Heuslern wurde in der Literatur mit dem größten Interesse untersucht. Auf der einen Seite wurden diese Materialien aufgrund ihrer herausragenden magnetischen Eigenschaften studiert und auf der anderen Seite konnte in der Katalyse für diese Materialien das größte Potential entdeckt werden [31,52–54,146]. Für die bimetallische Kombination Co-Fe konnten ebenfalls interessante Aktivitäten und Erkenntnisse in der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung gefunden werden [120]. Allerdings wurde für die  $\text{Co}_2\text{FeZ}$ - und  $\text{Fe}_2\text{CoZ}$ -Heusler-Verbindung auch die schwerste Nachweisbarkeit in der Literatur gefunden. Dabei wurde beschrieben, dass für die Verbesserung von Kobalt und Eisen aufgrund von nahe beieinander liegenden Streufaktoren nur sehr moderne Methoden in Frage kommen und es teilweise bei einigen Z-Metallen schwer sein wird, die  $\text{L}_{21}$ -Phase des Heuslers zu detektieren. In diesem Kapitel wurden daher einige Materialien (siehe Abbildung 156) untersucht und die Erzeugung der Heusler-Phase versucht.

### Metallkombinationen $\text{Co}_2\text{YZ}$ und $\text{X}_2\text{CoZ}$

$\text{Fe}_2\text{CoAl}$	$\text{Co}_2\text{FeAl}$
	$\text{Co}_2\text{FeSi}$
$\text{Fe}_2\text{CoGa}$	$\text{Co}_2\text{FeGa}$
	$\text{Co}_2\text{FeGe}$
	$\text{Co}_2\text{FeSb}$

Abbildung 156: Mittels thermischem metallischem Sintern untersuchte Metallkombinationen der  $\text{Co}_2\text{YZ}$  und  $\text{X}_2\text{CoZ}$  Heusler-Legierungen.

### 5.7.1 Screening der $\text{Co}_2\text{YZ}$ - und $\text{X}_2\text{CoZ}$ -Heusler und Herstellung der Katalysatoren

#### $\text{Fe}_2\text{CoAl}$ und $\text{Co}_2\text{FeAl}$

Als erste Verbindungen aus der  $\text{Co}_2\text{FeZ}$ - bzw.  $\text{Fe}_2\text{CoZ}$ -Reihe wurde versucht die in der Literatur viel diskutierte Heusler-Kombination mit dem Z-Element Aluminium zu erzeugen. Dazu wird erwähnt, dass die  $\text{L}_{21}$ -Phase bisher nur mittels  $^{57}\text{Co}$ -MAS-NMR-Messungen beobachtet wurde und diese Vermutung mit Co-Fe Mößbauer-Messungen untermauert werden konnte [31,180]. Bei genauer Betrachtung der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde für  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  ab 900 °C das Auftauchen der B2-Phase beobachtet, was im guten Einklang mit der Literatur steht (siehe Abbildung 157) [180,181]. Diese Phase wurde weiterhin auch für 1000 °C beobachtet. Für die Kombination  $\text{Fe}_2\text{CoAl}$  war die B2-Phase nur sehr schwach zu beobachten und das sowohl bei 800 °C als auch bei 900 °C (siehe Abbildung 158). Wie bereits in der Literatur beschrieben, ist für die Heusler-Kombination nicht zweifelsfrei eine Heusler-Legierung nachzuweisen, daher wurde diese Legierung nicht weiter katalytisch betrachtet.

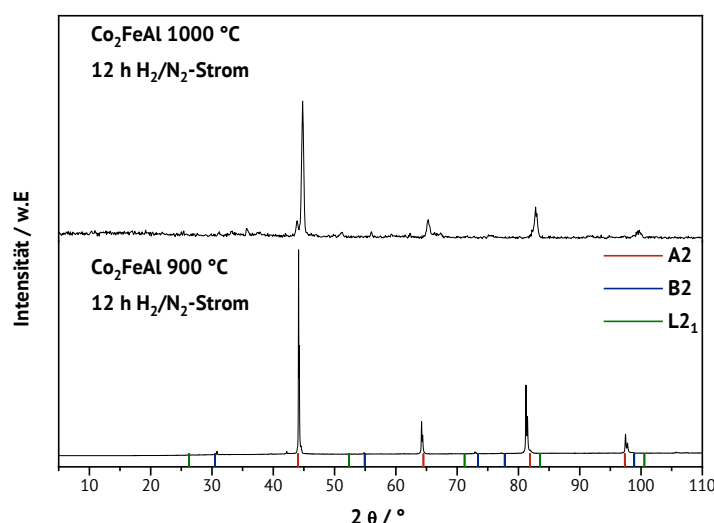


Abbildung 157: Versuch der Erzeugung des  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.

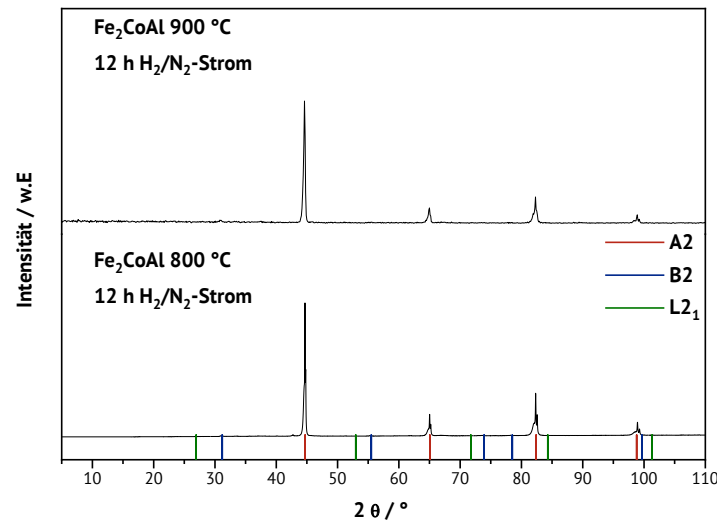
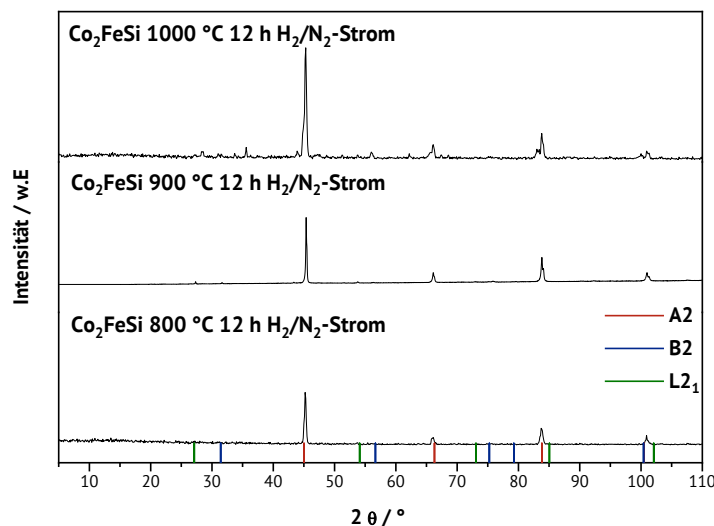


Abbildung 158: Versuch der Erzeugung des  $\text{Fe}_2\text{CoAl}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.

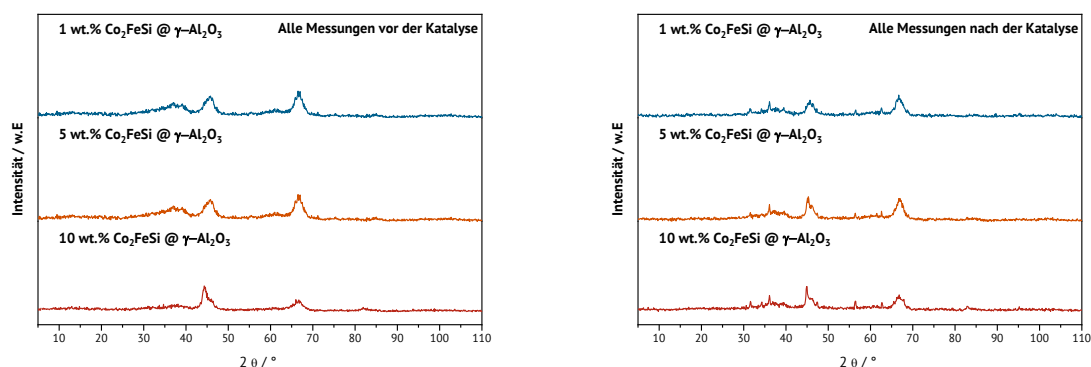
## $\text{Co}_2\text{FeSi}$

In der Literatur wird die  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Legierung mit ähnlichen Problemen in der Charakterisierung diskutiert wie die verwandten  $\text{Co}_2\text{FeZ}$ -Legierungen. So wurde ein hohes magnetisches Potential ermittelt und die Strukturaufklärung mittels EXAFS und hoch auflösender Röntgenpulverdiffraktometrie ergab 2006 erfolgreich die Entdeckung der  $\text{L2}_1$ -Phase [31,182]. Die durchgeführten Experimente deuten auf eine erfolgreiche Bildung der Heusler-Phase zwischen  $800\text{ °C}$  und  $900\text{ °C}$  hin (siehe Abbildung 159 und Abbildung 161), was wiederum im guten Einklang mit der Literatur steht, in welcher über eine Bildung ab  $1100\text{ K}$  ( $826,85\text{ °C}$ ) berichtet wird [182]. Ab einer Temperatur von  $1000\text{ °C}$  können dann wiederum Phasenumwandlungen festgestellt werden, was zur Bildung von Fremdphasen führt. Diese relativ junge Klasse der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Heusler wurde im Folgenden weiter katalytisch untersucht.



**Abbildung 159: Erzeugung des  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.**

Die  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  Heusler-Legierung wurde auf Aluminiumoxid aufgebracht. Dabei konnte der A2-Reflex in allen Versuchen weiter beobachtet werden, bevor das Material in der Katalyse getestet wurde (siehe Abbildung 160, links).



**Abbildung 160:  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  Heusler-Legierung 1 wt.-%–10 wt.-% auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor (links) und nach der Katalyse (rechts).**

Nach der Katalyse konnte bei allen Versuchen eine teilweise Zersetzung der Heusler-Legierung in Kobaltoxid-Phasen beobachtet werden (siehe Abbildung 160 und Abbildung 161). Ein ähnliches Verhalten konnte bei Steam-Reforming-Versuchen mit  $\text{Co}_2\text{FeZ}$ -basierenden Heuslern in der Literatur beobachtet werden [146].

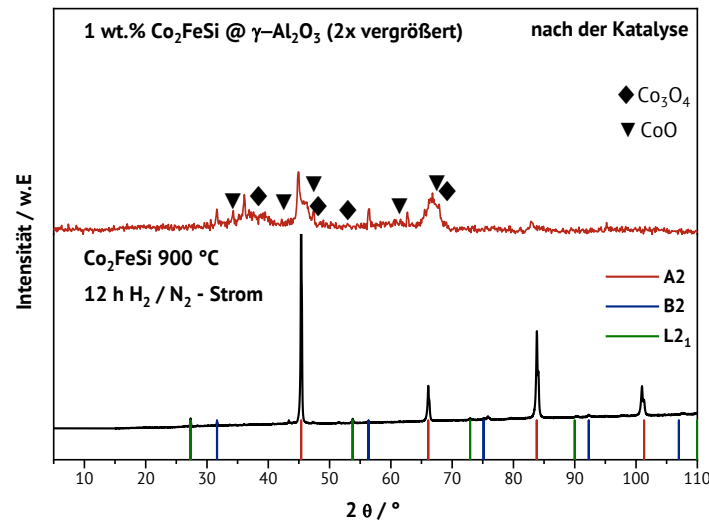
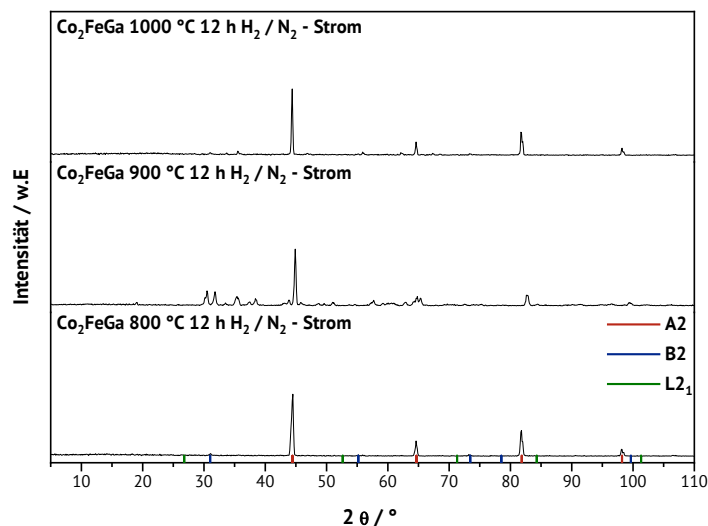


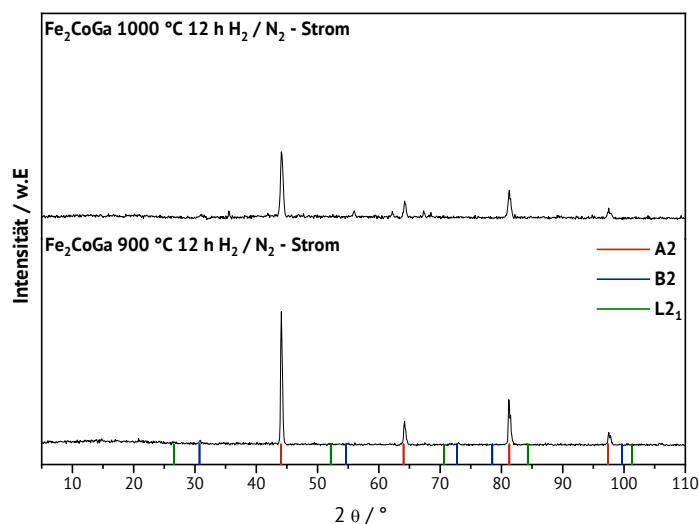
Abbildung 161:  $Co_2FeSi$  im Vergleich der mit thermisch metallischem Sintern hergestellten Heusler-Probe mit den Literaturdaten sowie dem Vergleich nach der Katalyse mit den entsprechenden Fremdphasendaten [30,182].

## $Fe_2CoGa$ und $Co_2FeGa$

Nach Beschreibungen aus der Literatur ist der  $L2_1$ -Reflex von  $Co_2FeGa$  nach  $Co_2FeGe$  am schwierigsten zu beobachten, was auf einer Kombination der kleinen Streufaktoren der beteiligten Metalle beruht [181]. Nach Literaturangaben konnte diese Verbindung aber dennoch erhalten werden und wurde im Steam-Reforming von Methanol erfolgreich als Katalysator eingesetzt [54]. In dieser Arbeit wurde versucht, diese Verbindung zu erhalten. Dabei war beobachtbar wie sich ab 800 °C die B2-Phase neben der A2-Phase ausbildet (siehe Abbildung 162). Ab 900 °C wurden FeGa-Phasen gebildet, die ab 1000 °C wieder verschwanden. Auch mit hochauflösenden Diffraktometern ist keine  $L2_1$ -Phase zu beobachten.



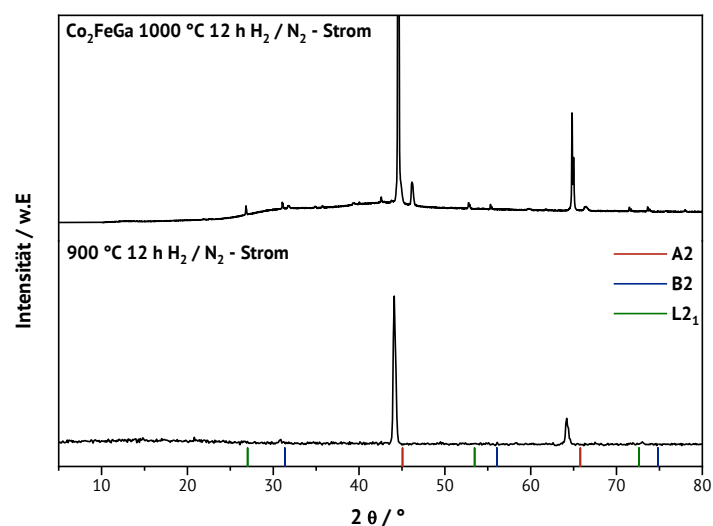
**Abbildung 162: Versuch der Erzeugung des  $\text{Co}_2\text{FeGa}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.** Ein vergleichbares Bild konnte bei den  $\text{Fe}_2\text{CoGa}$ -Versuchen gefunden werden. Allerdings wurde hier bei 900 °C nur im Bereich des Signalrauschens eine Veränderung beobachtet. Ab 1000 °C konnte eine deutliche Veränderung unter Ausbildung der B2-Phase beobachtet werden (siehe Abbildung 163). Leider konnten die Proben jedoch aufgrund der limitierten Leistung des Ofens nicht bei Temperaturen über 1000 °C hergestellt werden. Da bei keiner der beiden Versuchsreihen eine Heusler-Phase eindeutig nachgewiesen werden konnte, wurde diese Metallkombination nicht weiter in der Katalyse untersucht.



**Abbildung 163: Versuch der Erzeugung des  $\text{Fe}_2\text{CoGa}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.**

## Co<sub>2</sub>FeGe

Ähnlich den vorangegangenen Experimenten, wurde versucht Germanium als Z-Element einzusetzen. Hierbei wurde nur eine sehr kleine Testreihe aufgrund der geringen Menge an Germaniumoxid durchgeführt, welche im Labor zur Verfügung stand. In der Literatur wurde die Kombination Co<sub>2</sub>FeGe am häufigsten in der Katalyse untersucht [52–54,146]. Diese Häufigkeit resultiert daraus, dass sehr interessante Eigenschaften in der Hydrierung von Propen und dem Steam-Reforming gefunden werden konnten. Dabei konnte für den Heusler eine höhere Aktivität als für Proben aus elementarem Kobalt nachgewiesen werden [54,146]. In den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten konnte herausgefunden werden, dass sich ab 900 °C Indikatoren für die Heusler-Phase abzeichnen. Die L2<sub>1</sub>-Reflexe für die Heusler-Legierung konnten ab 1000 °C beobachtet werden (siehe Abbildung 164). Die Messung gelang wiederum nur mittels hochauflösender Röntgenpulverdiffraktometrie am Standort Bochum. Dabei sei darauf hingewiesen, dass bei 1000 °C teilweise eine  $\alpha$ -Eisen-Phase und Spuren von CoO festgestellt werden konnten, welche so nach der Katalyse in der Literatur erwähnt werden (siehe Abbildung 166) [54,146].



**Abbildung 164:** Versuch der Erzeugung des Co<sub>2</sub>FeGe-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern. Die Heusler-Legierungen wurden auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägermaterial aufgebracht und in der Katalyse getestet. Dabei konnte beobachtet werden, dass sich die Heusler-Signale nach der Katalyse verstärkten (siehe Abbildung 165). Es konnte zudem eine Abnahme der CoO-



Signale festgestellt werden. In der Literatur wurde beschrieben, wie sich nach der Katalyse vermehrt  $\text{CoO}$ - und  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phasen bildeten, welche jedoch in den Versuchen nicht nachgewiesen werden konnten. (siehe Abbildung 166) [53,54,146,181].

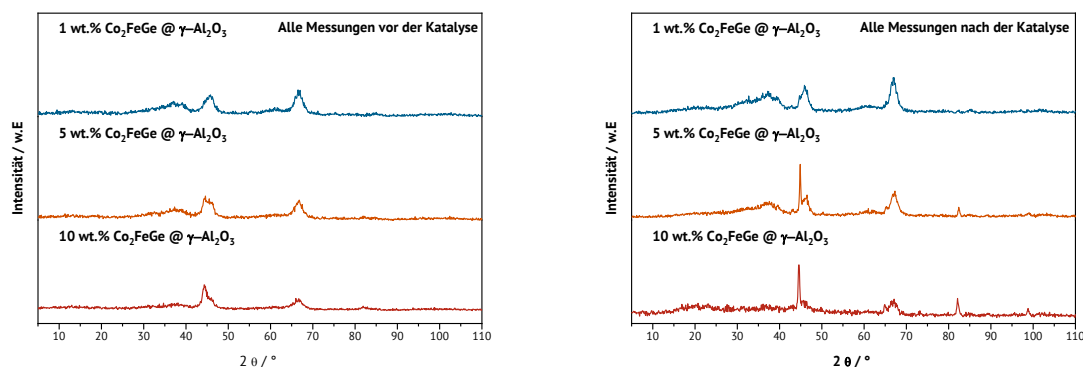


Abbildung 165:  $\text{Co}_2\text{FeGe}$  Heusler-Legierung 1 wt.%–10 wt.% auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor (links) und nach der Katalyse (rechts).

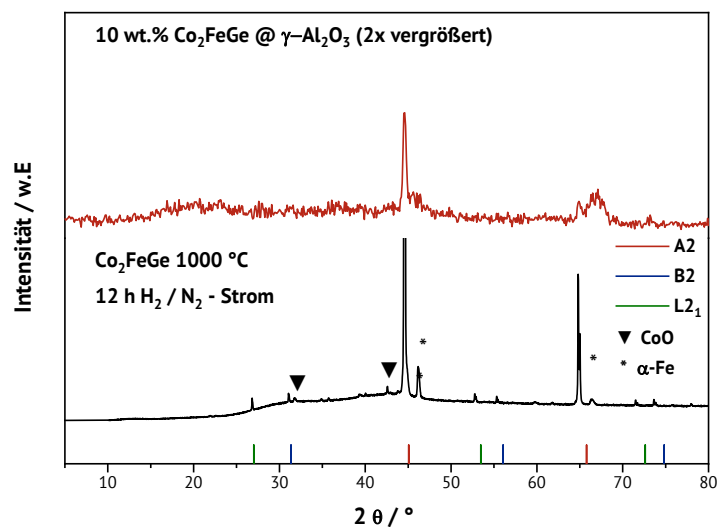


Abbildung 166: Mittels thermischem metallischem Sintern hergestellte  $\text{Co}_2\text{FeGe}$  Heusler-Probe im Vergleich mit der 10 wt.%  $\text{Co}_2\text{FeGe}$  @  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nach der Katalyse.

## $\text{Co}_2\text{FeSb}$

Zu der  $\text{Co}_2\text{FeSb}$  Heusler-Legierung wurden nicht so viele Untersuchungen in der Literatur durchgeführt. In den durchgeführten Experimenten konnte bei 800 °C keine Veränderung der Metallmischung festgestellt werden. Allerdings war eine Veränderung und eine Reflexverschiebung bei 900 °C beobachtbar. Es wurde jedoch weder eine klare A2- noch B2-

oder gar  $L2_1$ -Phase festgestellt. Daher wurde diese Kombination nicht weiter in der Katalyse betrachtet.

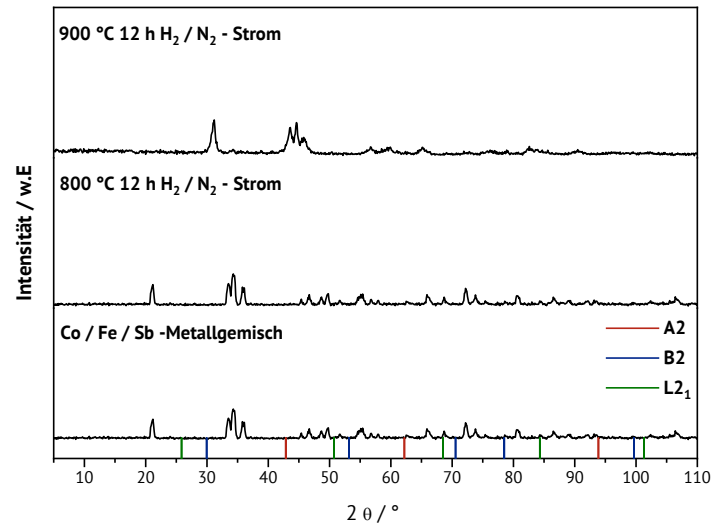


Abbildung 167: Versuch der Erzeugung des  $Co_2FeSb$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.

## Metallkombinationen $Co_2YZ$ und $X_2CoZ$

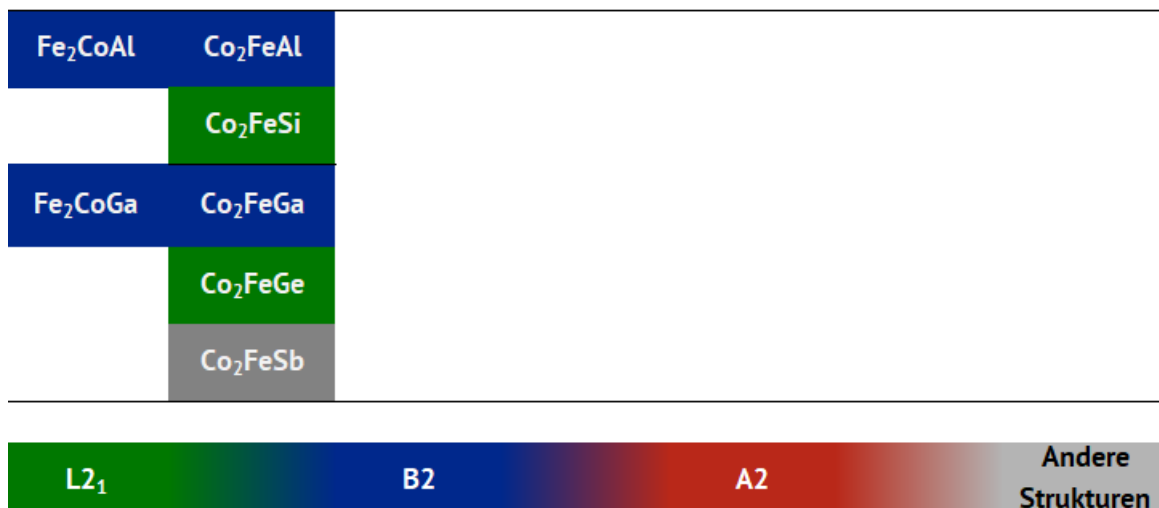


Abbildung 168: Metallkombinationen der  $Co_2YZ$  und  $X_2CoZ$  Heusler-Legierungen mit der passenden Phasenklassifizierung, welche erreicht werden konnte.

Zusammenfassend ist festgehalten, dass in der Kobalt- bzw. Eisen-Gruppe der Heusler zwei Heusler-Legierungen erfolgreich erhalten wurden in denen sowohl die A2- als auch B2- und  $L2_1$ -Phase nachgewiesen werden konnte. Bei diesen Legierungskombinationen

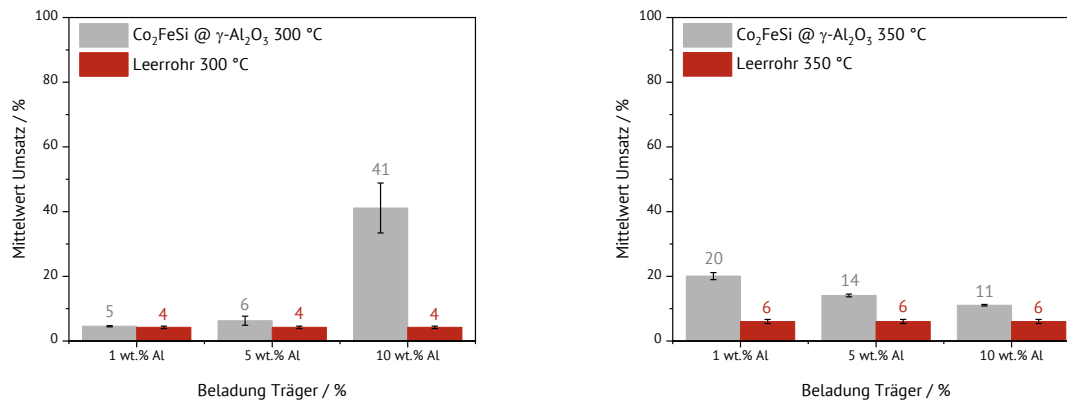
handelte es sich um  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  und  $\text{Co}_2\text{FeGe}$ . Bei vier Legierungskombinationen war lediglich die B2-Phase neben der A2-Phase (siehe Abbildung 168) und bei einer Legierung keinerlei Phasenbildung beobachtbar.

### 5.7.2 Katalytische Untersuchung der $\text{Co}_2\text{YZ}$ -Heusler

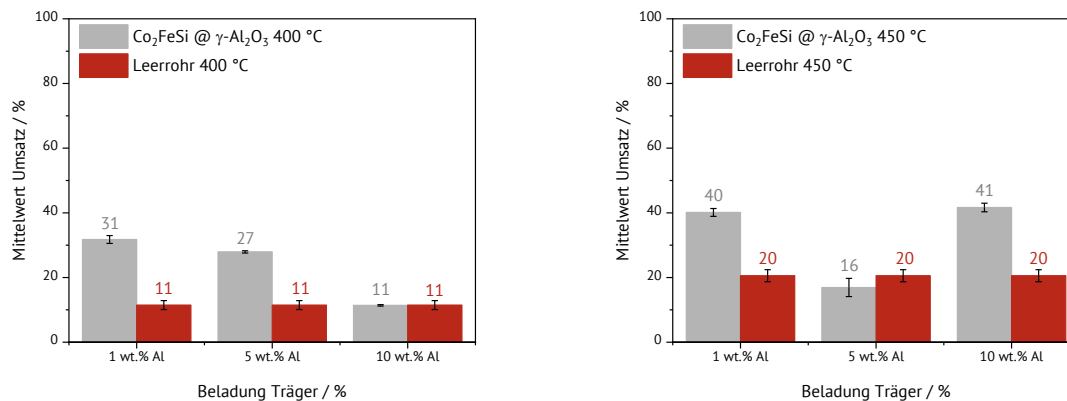
Literaturangaben zufolge konnte beobachtet werden, dass Kobalt- und Eisen-Legierungen von einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägersystem sehr stark in der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung sowie der RWGS profitierten können. Daher wurde dieses Trägermaterial hier für die katalytischen Experimente der Kobalt-Eisen-Heusler eingesetzt [183].

#### $\text{Co}_2\text{FeSi}$

In der Untersuchung der Katalyse konnte schon bei geringer Temperatur von 300 °C für den 10 wt.%  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  @ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator ein stark erhöhter mittlerer Umsatz festgestellt werden (siehe Abbildung 169, links). Im Gegensatz dazu zeigten die Versuche bei 350 °C und 400 °C ein Verhalten bei dem die mittleren Umsätze von 1 wt.% bis zu dem 10 wt.%  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  @ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator abnahmen (siehe Abbildung 169 rechts und Abbildung 170 links). Bei 450 °C wurden wiederum nur höhere mittlere Umsätze für 1 wt.% und 10 wt.%  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  @ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  erreicht. Diese könnten mit dem Verkoken der Katalysatoren zusammenhängen, worauf die thermogravimetrische Untersuchung (TGA-DTA) hindeutet (siehe Abbildung 173). In der thermogravimetrischen Untersuchung wurde ein exothermer Heatflow im Bereich von 400 °C–450 °C festgestellt, welcher mit einem Masseverlust von ca. 14 % einherging, was auf einen Verbrennungsprozess der Koksschicht zu  $\text{CO}_2$  verweist.



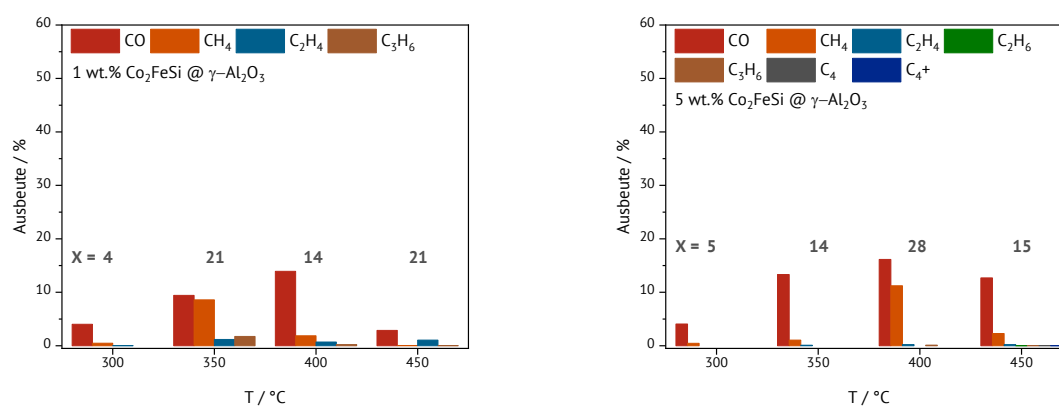
**Abbildung 169:** Mittelwerte der Umsätze der Co<sub>2</sub>FeSi-Katalysatoren bei 300 °C und 350 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.



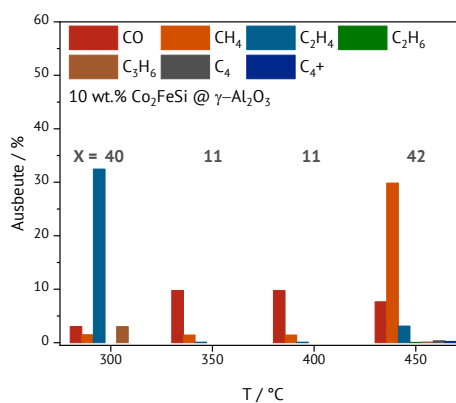
**Abbildung 170:** Mittelwerte der Umsätze der Co<sub>2</sub>FeSi-Katalysatoren bei 400 °C und 450 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.

In der Produktverteilung der Co<sub>2</sub>FeSi Heusler-Versuche wurde beobachtet, dass bei 1 wt.% Co<sub>2</sub>FeSi @ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ab 350 °C Kohlenmonoxid, Methan, Propen und Ethen gebildet und sogar die höchsten Ausbeuten erreicht werden. Bei 450 °C nehmen die Ausbeuten deutlich ab. Ein klarer Trend war bei den 5 wt.% Co<sub>2</sub>FeSi @ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren festzustellen. Hierbei konnte Kohlenmonoxid als Hauptprodukt, gefolgt von Methan und Spuren von Ethen und Propen bei 400 °C beobachtet werden, was das Maximum der Ausbeuten darstellte (siehe Abbildung 171). Damit ist dem 5 wt.% Co<sub>2</sub>FeSi @ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator ein Verhalten wie das einer Katalysator-Kombination aus Co auf γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe auf γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zuzuschreiben [183]. Zudem war mit steigender Temperatur eine steigende Anzahl an Produkten feststellbar. Bei 10 wt.% Co<sub>2</sub>FeSi @ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hingegen konnte beobachtet werden, dass bei 300 °C das Hauptprodukt Ethen gebildet wurde (siehe Abbildung 172).

Bei 350 °C–400 °C waren die Ausbeuten und Umsätze auf Leerrohrniveau und ab 450 °C wurde das Koks, welches sich auf der Oberfläche des Katalysators befand, thermisch entfernt (siehe Abbildung 173), was den Grund für das Hauptprodukt Methan darstellt (siehe Abbildung 172). Bei 450 °C wurde zudem ein deutlicher Anstieg der Produkte festgestellt. So konnten neben Methan noch Kohlenmonoxid, Ethen, Ethan, Propen sowie Spuren einer C4- und einer C4+-Fraktion gebildet werden.



**Abbildung 171:** Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Co<sub>2</sub>FeSi-Katalysatoren mit 1 wt.% und 5 wt.% Beladung auf γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.



**Abbildung 172:** Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Co<sub>2</sub>FeSi-Katalysatoren mit 10 wt.% Beladung auf γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.

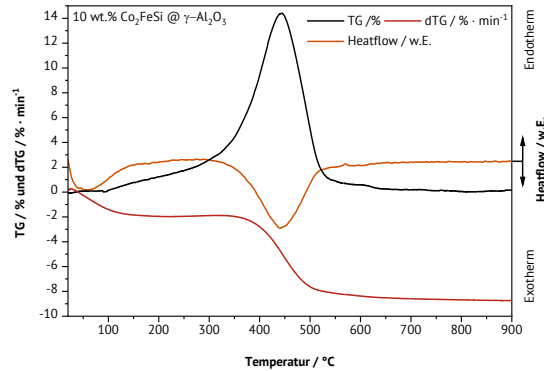


Abbildung 173: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 10 wt.%  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

## $\text{Co}_2\text{FeGe}$

Mit Blick auf die Aktivität von  $\text{Co}_2\text{FeGe}$  ist festzustellen, dass der Katalysator bei 300 °C bei 1 wt.% die höchsten Umsätze aufwies und mit zunehmender Beladung ein geringerer mittlerer Umsatz nachgewiesen werden konnte. Bei 350 °C–450 °C wurde für alle Experimente ein gleichbleibend hoher mittlerer Umsatz oberhalb der Blindversuche festgestellt. Dabei konnte beobachtet werden, wie die mittleren Umsätze mit steigender Temperatur stiegen.

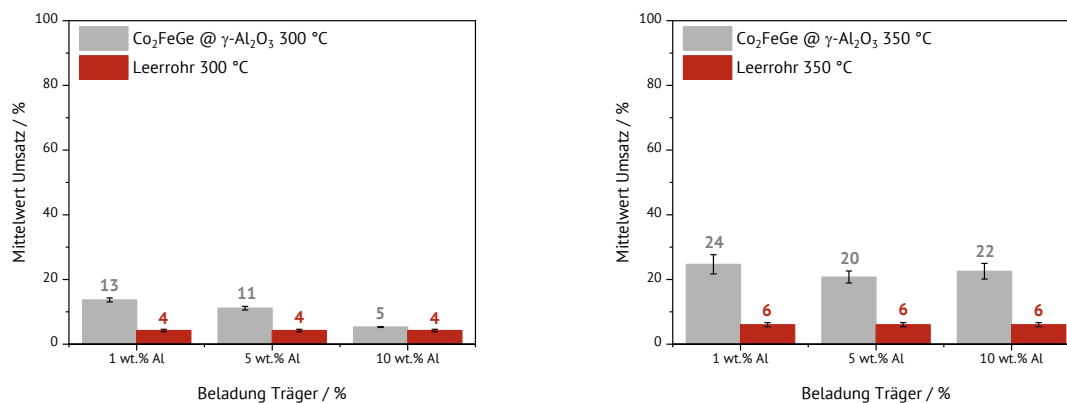
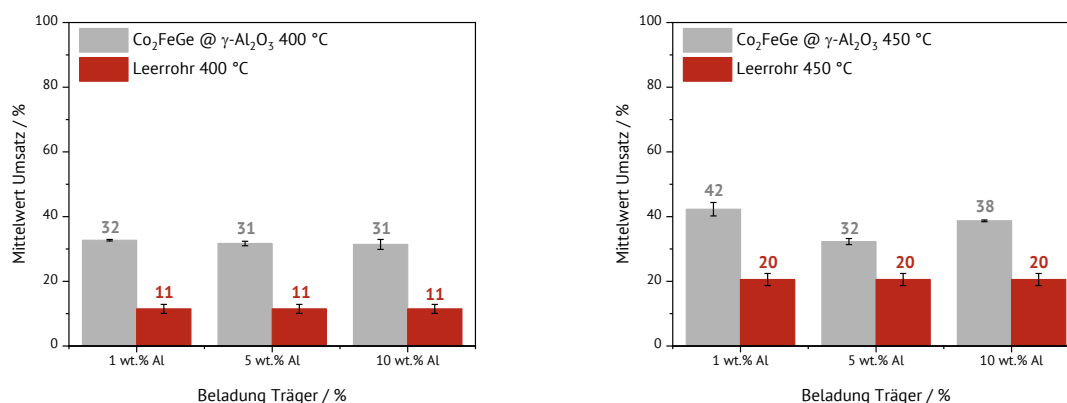
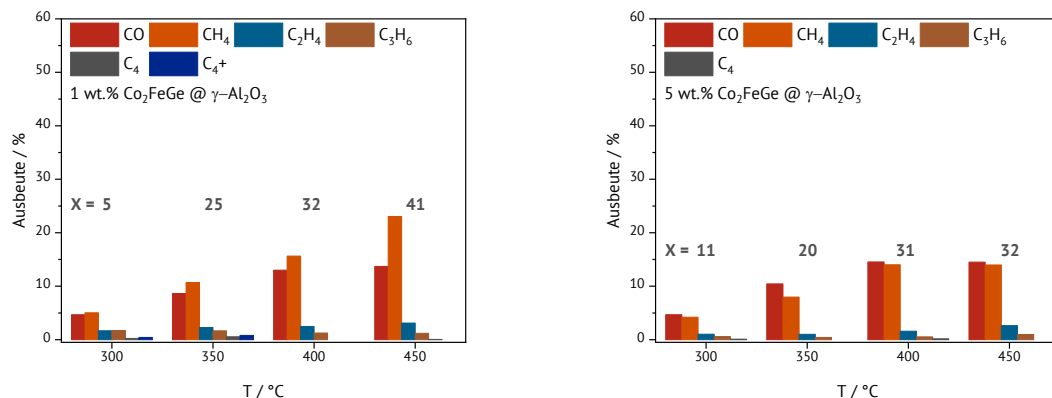


Abbildung 174: Mittelwerte der Umsätze der  $\text{Co}_2\text{FeGe}$ -Katalysatoren bei 300 °C und 350 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.

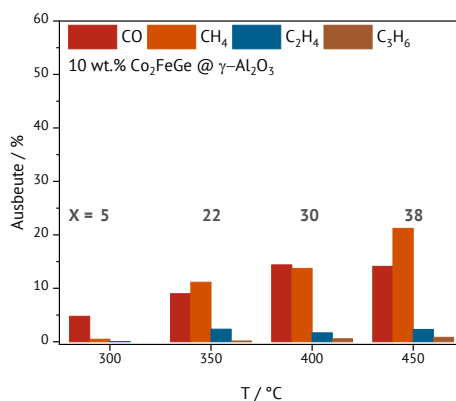


**Abbildung 175: Mittelwerte der Umsätze der Co<sub>2</sub>FeGe-Katalysatoren bei 400 °C und 450 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.**

In der Produktverteilung sind die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften gut auffindbar. So konnte Literaturangaben zufolge beobachtet werden, dass sich der Co<sub>2</sub>FeGe-Katalysator für das Erzeugen von Kohlenmonoxid im Steam-Reforming sehr gut eignet [54,146]. Des Weiteren wurde bei diesem Katalysator eine Hydrieraktivität vor allem bei Olefinen nachgewiesen [52,53,184]. In den durchgeführten Experimenten in dieser Arbeit waren beide Aspekte beobachtbar. So konnte bei allen Versuchen entweder Kohlenmonoxid oder Methan als Hauptprodukt festgestellt werden. Dabei wurde die Kohlenmonoxidbildung einer starken RWGS-Aktivität zugeordnet, wobei Methan sowie kleine Mengen an Ethen, Propen und die Spuren von C<sub>4</sub>- sowie C<sub>4</sub>+-Fraktion auf eine Hydrieraktivität hinweisen. Des Weiteren war bei allen Beladungen nachgewiesen worden, wie die Ausbeuten mit steigender Temperatur anstieg. Ganz besonders stark wurde das bei 10 wt.% Co<sub>2</sub>FeGe @ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beobachtet (siehe Abbildung 177). Als ebenfalls interessanter Trend ist festzuhalten, dass mit steigender Beladung weniger komplexe Produkte gebildet wurden.



**Abbildung 176:** Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Co<sub>2</sub>FeGe-Katalysatoren mit 1 wt.% und 5 wt.% Beladung auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.



**Abbildung 177:** Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Co<sub>2</sub>FeSi-Katalysatoren mit 10 wt.% Beladung auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.

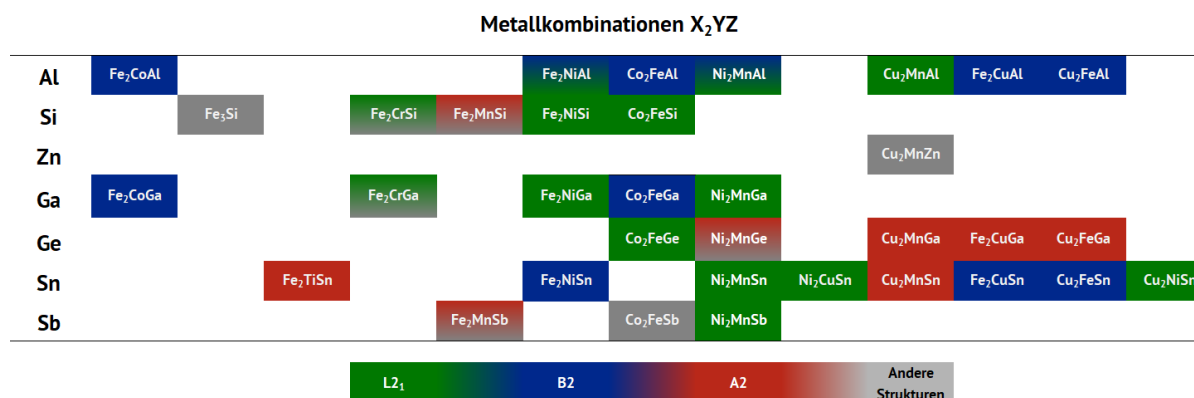
Zusammenfassend ist für die katalytischen Co<sub>2</sub>FeZ-Versuche festzuhalten, dass bei Co<sub>2</sub>FeSi häufig für niedrigere Beladungen höhere Umsätze festgestellt wurden. Tendenziell waren hierbei auch ein höherer Umsatz mit steigender Temperatur feststellbar. Die Produkte konnten dabei als Kohlenmonoxid, Methan, Ethen und Propen charakterisiert werden. Als besonders interessant ist hierbei festzuhalten, dass bei 10 wt.% @  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei niedrigen Temperaturen viel Ethen gebildet wurde und anschließend eine starke Koks-bildung stattfand, welche bei 450 °C in einer hohen Methanausbeute sowie der Bildung höherer Produkte resultierte. Im Gegensatz dazu konnte für die Co<sub>2</sub>FeGe-Versuche ein gleichbleibender Trend für den Umsatz in dem Temperaturbereich von 350 °C–450 °C gefunden werden. Dieser war als sehr gleichbleibend nachgewiesen worden. Lediglich



bei einer geringeren Temperatur von 300 °C wurden niedrigere Beladungen mit erhöhtem Umsatz vorgefunden. Im Bereich der Ausbeuten konnte die Reihenfolge der Produkte als Methan, Kohlenmonoxid, Ethen, Propen sowie Spuren von C<sub>4</sub>- und C<sub>4</sub>+-Fraktionen vorgefunden werden. Dabei nahmen die Ausbeuten mit steigenden Temperaturen zu. Für die C<sub>4</sub>- und die C<sub>4</sub>+-Fraktion wurde eine Bildung erst ab 350 °C beobachtet, wobei die Ausbeuten mit steigender Reaktionstemperatur abnahmen.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es verschiedene Heusler-Legierungen herzustellen, zu charakterisieren und für die Katalyse nutzbar zu machen. Zunächst lag der Fokus darauf, Heusler-Katalysatoren auf Zeolithen mittels der Imprägniermethode zu erhalten und diese einzusetzen. Die so erhaltenen auf  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$ -basierten Katalysatoren, wurden erfolgreich in der SCR-Katalyse erprobt. In einem weiteren Schritt wurde versucht, die verschiedenen Heusler-Legierungen aus den Kombinationsklassen  $\text{Cu}_2\text{YZ}$ ,  $\text{Ni}_2\text{YZ}$ ,  $\text{Fe}_2\text{YZ}$  und  $\text{Co}_2\text{FeZ}$  bzw.  $\text{Fe}_2\text{CoZ}$  mittels thermischem metallischem Sintern zu erhalten. Hierzu wurde eine Auswahl an Metallkombinationen nach der Literaturlage hergestellt, welche anschließend durch thermische Behandlung umgesetzt wurde. So konnten die Heusler-Legierungen  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$ ,  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$ ,  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ ,  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$ ,  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ ,  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ ,  $\text{Fe}_2\text{NiSi}$ ,  $\text{Fe}_2\text{NiGa}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  und  $\text{Co}_2\text{FeGe}$  erhalten werden. Zudem konnten die Verbindungen  $\text{Fe}_2\text{CrGa}$  und  $\text{Fe}_2\text{CrSi}$  auf Chrombasis mit einer hohen Wahrscheinlichkeit als Heusler-Legierung erhalten werden.



**Abbildung 178: Zusammenfassung aller Heusler-Ansätze mit der maximal erreichten Struktur.**

Bei den so erhaltenen Heusler-Legierungen konnten nur geringe potentiell katalytische Oberflächen gemessen werden, weswegen zwei Arten der Trägerung und damit Methoden zur Oberflächenvergrößerung untersucht wurden. Exemplarisch wurde dazu  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$  in der pulsed laser ablation (PLAL) zur Herstellung von Nanopartikeln mittels Nd:YAG-Medium-Laser in einer kolloidalen Lösung eingesetzt, was aufgrund von geringen Ausbeuten und dem teilweisen Verlust der Heusler-Struktur in den Nanopartikeln nicht weiter verfolgt wurde. Zur katalytischen Untersuchung aller weiteren Heusler-Legierungen

wurde eine Zerkleinerung der metallischen Münzen mittels Kugelmühle gewählt. Zur trockenen Beschichtung des Aluminiumoxids sowie des Siliziumdioxid-Trägermaterials mit der Heusler-Legierung, wurde ebenfalls eine Kugelmühle eingesetzt. Das so erhaltene Material wurde in pelletierter Form in einer Hochdruckströmungsapparatur auf die katalytischen Fähigkeiten der jeweiligen Metallkombination in der CO<sub>2</sub>-Hydrierung untersucht.

Bei den Untersuchungen über die katalytischen Fähigkeiten der Heusler-Kombination mit Kupfer als X- oder Y-Metallatom konnte herausgefunden werden, dass bei dieser Kombination das X-Metallatom einen sehr starken Einfluss auf die katalytischen Fähigkeiten aufwies. So konnte mit Kupfer als X-Metallatom hauptsächlich RWGS-Produkte und im Fall des Nickelversuchs mehr Methan beobachtet werden. Dabei wurde ein erhöhter Umsatz in den Bereichen von 350 °C sowie 400 °C–450 °C festgestellt. Dieser resultierte daraus, dass als Reaktionsprodukte vornehmlich Kohlenmonoxid und Methan sowie Spuren von Ethen und Propen beobachtet werden konnten.

Bei den auf Ni<sub>2</sub>YZ basierenden Versuchen wurde ebenfalls wieder eine starke Abhängigkeit vom X-Metallatom beobachtet. So wurden als Hauptprodukte entweder Kohlenmonoxid oder Methan gefunden. Bei einigen Versuchen konnten höhere Produkte wie C<sub>4</sub>- und C<sub>4</sub>+-Fraktionen mit steigender Temperatur in Spuren nachgewiesen werden. Im Allgemeinen wurden gute katalytische Ergebnisse in dem Bereich von 350 °C–450 °C erzielt und es konnte der literaturbekannte Effekt des verbesserten Umsatzes in Verbindung mit  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Trägermaterial festgestellt werden.

Ein ganz anderes Verhalten konnte für die Versuche der Fe<sub>2</sub>YZ-Gruppe beobachtet werden. Obgleich diese Versuche alle Eisen als X-Metallatom besaßen, konnte bei den Versuchen mit Fe<sub>2</sub>NiZ ein weniger breites Produktspektrum als bei den Fe<sub>2</sub>CrZ-Versuchen nachgewiesen werden. So wurden bei den Fe<sub>2</sub>NiZ-Versuchen die Produkte Kohlenmonoxid, Methan, Ethen und Propen beobachtet, wohingegen bei den Fe<sub>2</sub>CrSi-Katalysatoren

Kohlenmonoxid, Methan, Ethen, Ethan, Propen, Propan sowie Spuren einer C<sub>4</sub>- und einer C<sub>4</sub>+-Fraktion gefunden wurden. Zudem wurde festgestellt, dass bei den Siliziumdioxid-geträgten Katalysatoren teilweise bei niedrigen Temperaturen gute Umsätze vorgefunden werden konnten, wohingegen die Aluminiumoxid-geträgerten Katalysatoren erst mit steigender Temperatur gute Resultate lieferten.

Ähnlich gute Ergebnisse konnten bei den Co<sub>2</sub>FeZ- Legierungen beobachtet werden. In diesen Versuchen konnte wiederum für das Z-Metallatom Silizium die Produktverteilung Kohlenmonoxid, Methan, Ethen und Propen gefunden werden, wohingegen die Co<sub>2</sub>FeGe-Versuche ein breiteres Produktspektrum mit Methan, Kohlenmonoxid, Ethen, Propen sowie Spuren von C<sub>4</sub>- und C<sub>4</sub>+-Fraktionen aufwiesen. Damit stellten die Fe<sub>2</sub>CrZ und die Co<sub>2</sub>FeZ die interessantesten Metallkombinationen in der Katalyse dar, weil diese über das breiteste Produktspektrum verfügten.

## **Ausblick**

Das noch sehr junge Feld der Heusler-Legierungen in der Katalyse und im Speziellen in der CO<sub>2</sub>-Hydrierung sowie der Fischer-Tropsch-Synthese bietet in der Zukunft eine Vielzahl an Möglichkeiten, wie die Erzeugung chemischer Wertprodukte mittels „grünem“ Wasserstoff und mit abgetrenntem CO<sub>2</sub>. Diese könnte einen alternativen Zugang zu vielen Wertschöpfungsketten ohne den Steamcracker und Naphtha ermöglichen. So wäre eine weitere Erforschung der Metallkombinationen Fe-Ni-Z, Fe-Mn-Z, Fe-V-Z, Co-Mn-Z, Co-Fe-Z, Pd-Mn-Z, Pt-Y-Z und Ru-Y-Z sehr interessant sowie die Erschließung der bisher noch nie betrachteten Halb-Heusler-Legierungen und aller ihrer verwandten Strukturen in der Katalyse. Diese Legierungen könnten durch den herkömmlichen Schmelzofenprozess erreicht werden und anschließend mithilfe einer Kugelmühle, noch feiner als in dieser Arbeit beschrieben, zerkleinert und gegebenenfalls als kolloidale Nanopartikel-Lösung erhalten werden, welche sich anschließend auf geeignete Trägermaterialien aufbringen

lassen würden. Ein ähnlicher Ansatz wäre mit einem höherfrequenten Nd:YAG-Laser im Bereich von 100 Hz–1 MHz denkbar, welcher aus den Heusler-Legierungen, mit einer wesentlich höheren Ausbeute, stabilisierte kolloidale nanopartikuläre Lösungen erzeugen könnte. Ebenfalls vorstellbar wären Prozesse, bei denen die Metallschichten auf einen Träger mittels metallischen Beschichtens oder dem ähnlichen CVD- Prozess aufgebracht und im Anschluss thermisch in die entsprechenden Legierungen umgewandelt würden. Genauso könnten einzelne Metalle mit den Trägern in der Kugelmühle vermahlen und im Anschluss in die entsprechenden Legierungen umgewandelt werden. Weiterhin wäre es von besonders großer Wichtigkeit, diese Katalysatoren bei verschiedenen Bedingungen in der Katalyse zu beleuchten und zu untersuchen unter welchen Bedingungen welche neu erzeugten Legierungen welche Stabilitäten und Standzeiten aufweisen.

Das bisher vorhandene Wissen in diesem Teilbereich der Katalysatorentwicklung ist zwar immer noch sehr begrenzt, doch eine umfassendere Erforschung wird hier zukünftig in vielen Fragestellungen zu vielseitigen Katalysatoren mit spannenden Eigenschaften führen. Gerade auch im Hinblick auf die vorangegangenen Arbeiten mit dem Potential eines möglichen Ensemble- und eines Liganden-Effekts bei weiterem Austausch einzelner Heusler-Systeme zu komplexeren quartären Systemen, ist eine weitere Erforschung auf diesem Gebiet als sehr vielversprechend und lohnenswert einzuschätzen. [53–55,184].

## 7 Verzeichnisse

### 7.1 Literaturverzeichnis

- [1] A. Mittasch, Kurze Geschichte der Katalyse in Praxis und Theorie, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1939.
- [2] W. Ostwald, Definition der Katalyse, Zeitschrift Für Phys. Chemie. 15 (1894) 705–706.
- [3] A. Behr, D.W. Agar, J. Jörissen, Heterogene Katalyse, in: Einführung Die Tech. Chemie, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2010: pp. 143–154.
- [4] K.P. Brooks, J. Hu, H. Zhu, R.J. Kee, Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors, Chem. Eng. Sci. 62 (2007) 1161–1170.
- [5] M. Che, Catal. Today. 218–219 (2013) 162–171.
- [6] F. Fischer, H. Tropsch, Brennst. Chemie. 7 (1927) 97–116.
- [7] W.M. Budzianowski, Int. J. Glob. Warm. 5 (2013) 1–17.
- [8] R.M. Cuéllar-Franca, A. Azapagic, J. CO<sub>2</sub> Util. 9 (2015) 82–102.
- [9] J.C. Navarro, M.A. Centeno, O.H. Laguna, J.A. Odriozola, Catalysts. 8 (2018) 1–25.
- [10] R. Kahn, ICARUS 62 (1985) 175–190.
- [11] P. Natale, G. Saccone, F. Battista, Eucass, (2019) 1–17.
- [12] M. Harris, , IEEE Spectr. 56 (2019) 26–30.
- [13] V.S. Reddy, New Sp. 6 (2018) 125–134.
- [14] A.Y. Krylova, Solid Fuel Chem. 48 (2014) 22–35.
- [15] F. Laves, Naturwissenschaften. 29 (1941) 244–255.
- [16] M. Armbrüster, Sci. Technol. Adv. Mater. 15 (2014).
- [17] S. Furukawa, T. Komatsu, ACS Catal. 7 (2017) 735–765.
- [18] H. Abe, F. Matsumoto, L.R. Alden, S.C. Warren, H.D. Abruña, F.J. DiSalvo, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 5452–5458.
- [19] G. V. Ramesh, R. Kodiyath, T. Tanabe, M. Manikandan, T. Fujita, N. Umezawa, S. Ueda,

- S. Ishihara, K. Ariga, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 16124–16130.
- [20] S. Furukawa, K. Ozawa, T. Komatsu, *RSC Adv.* 3 (2013) 23269–23277.
- [21] T. Komatsu, M. Takasaki, K. Ozawa, S. Furukawa, A. Muramatsu, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 10483–10491.
- [22] H. Dong, Y.C. Chen, C. Feldmann, *Green Chem.* 17 (2015) 4107–4132.
- [23] F. Heusler, *Phys. Ber.* 12 (1903) 219–232.
- [24] O. Heusler, *Ann. Phys.* 411 (1934) 155–201.
- [25] R. Society, *Nature*. 133 (1934) 877.
- [26] T. Graf, S.S.P. Parkin, C. Felser, *IEEE Trans. Magn.* 47 (2011) 367–373.
- [27] K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, *J. Magn. Magn. Mater.* 25 (1981) 90–96.
- [28] H. Lin, L.A. Wray, Y. Xia, S.-Y. Xu, S. Jia, R.J. Cava, A. Bansil, M.Z. Hasan, *arxiv.org*, (2010) 1–6.
- [29] T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin, *Prog. Solid State Chem.* 39 (2011) 1–50.
- [30] C.J. Palmstrøm, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 62 (2016) 371–397.
- [31] C. (Claudia) Felser, A. Hirohata, *Heusler alloys: properties, growth, applications*, Volume 222, Springer, 2016.
- [32] L.S. Dubrovinsky, S.K. Saxena, *Phys. Chem. Miner.* 24 (1997) 547–550.
- [33] G. Will, *Fortschritte Der Mineral.* 59 (1981) 31–94.
- [34] W.H. Schreiner, P. Pureur, T.A. Grandi, J. V. Kunzler, *J. Therm. Anal.* 17 (1979) 489–494.
- [35] J. Nuss, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 49 (2002) 1152–1157.
- [36] O. Greis, M. Martinez-Ripoll, *ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem.* 436 (1977) 105–112.
- [37] K. Kuriyama, S. Saito, K. Iwamura, *J. Phys. Chem. Solids*. 40 (1979) 457–461.
- [38] Z.B. M. Puselj, *Croat. Chem. Acta*. 41 (32241) 79–83.
- [39] U. Eberz, W. Seelentag, H. Schuster, *Phys. Rev. B*, 1343 (1980) 1341–1343.
- [40] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 40 (2007) 1507–1523.
- [41] J. Toboła, J. Pierre, *J. Alloys Compd.* 296 (2000) 243–252.
- [42] A. Roy, J.W. Bennett, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 1–5.

- [43] J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, *Solid State Commun.* 145 (2008) 475–478.
- [44] A. Moser, K. Takano, D.T. Margulies, M. Albrecht, Y. Sonobe, Y. Ikeda, S. Sun, E.E. Fullerton, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 35 (2002).
- [45] A. Hirohata, J. Sagar, L. Lari, L.R. Fleet, V.K. Lazarov, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 111 (2013) 423–430.
- [46] G. Saravanan, V. Asvini, R.K. Kalaiezhily, K. Ravichandran, *J. Supercond. Nov. Magn.* 33 (2020) 3957–3962.
- [47] US-Patent 8,760,818 B1 (2014).
- [48] S.S.P. Parkin, M. Hayashi, L. Thomas, *Science*, 320 (2008) 190–194.
- [49] B. Varaprasad, A. Rajanikanth, Y.K. Takahashi, K. Hono, *Appl. Phys. Express.* 3 (2010) 3–6.
- [50] S. Li, Y.K. Takahashi, Y. Sakuraba, N. Tsuji, H. Tajiri, Y. Miura, J. Chen, T. Furubayashi, K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* 108 (2016) 0–5.
- [51] K. Ozdogan, I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, B. Aktaş, *J. Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) 2905–2914.
- [52] T. Kojima, S. Kameoka, S. Fujii, S. Ueda, A.P. Tsai, *Sci. Adv.* 4 (2018) 1–8.
- [53] T. Kojima, S. Kameoka, A.-P. Tsai, *KONA Powder Part. J.* (2021) 1–11.
- [54] T. Kojima, S. Kameoka, A.P. Tsai, *ACS Omega.* 4 (2019) 21666–21674.
- [55] T. Kojima, S. Kameoka, A.P. Tsai, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 20 (2019) 445–455.
- [56] T.E.L. Smitshuysen, M.R. Nielsen, T. Pruessmann, A. Zimina, T.L. Sheppard, J.D. Grunwaldt, I. Chorkendorff, C.D. Damsgaard, *ChemCatChem.* 12 (2020) 3265–3273.
- [57] H. Yang, C. Zhang, P. Gao, H. Wang, X. Li, L. Zhong, W. Wei, Y. Sun, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 4580–4598.
- [58] G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today.* 148 (2009) 191–205.
- [59] Y. Liu, D. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy.* 24 (1999) 351–354.
- [60] F.S. Stone, D. Waller, *Top. Catal.* 22 (2003) 305–318.
- [61] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3703–3727.
- [62] C.S. Chen, W.H. Cheng, S.S. Lin, *Chem. Commun.* 1 (2001) 1770–1771.



- [63] C.S. Chen, W.H. Cheng, S.S. Lin, *Appl. Catal. A Gen.* 257 (2004) 97–106.
- [64] K.H. Ernst, C.T. Campbell, G. Moretti, *J. Catal.* 134 (1992) 66–74.
- [65] S.I. Fujita, M. Usui, N. Takezawa, *J. Catal.* 134 (1992) 220–225.
- [66] C.S. Chen, W.H. Cheng, S.S. Lin, *Appl. Catal. A Gen.* 238 (2003) 55–67.
- [67] D. Ferri, T. Bürgi, A. Baiker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 2667–2672.
- [68] H. Mahmoudi, M. Mahmoudi, O. Doustdar, H. Jahangiri, A. Tsolakis, S. Gu, M. LechWyszynski, *Biofuels Eng.* 2 (2018) 11–31.
- [69] K.D. Tillmetz, *Chem. Ing. Tech.* 48 (1976) 1065–1065.
- [70] J.R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today.* 21 (1994) 257–267.
- [71] M. Wang, Xiuli; Economides, *Advanced natural gas engineering*, Elsevier, Houston, TX, 2013.
- [72] M.E. Dry, *Appl. Catal. A Gen.* 138 (1996) 319–344.
- [73] G.P. Van Der Laan, A. Beenackers, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 41 (1999) 255–318.
- [74] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008.
- [75] F. Fischer, *Fette, Seifen, Anstrichm.* ,6 (1952) 411–414.
- [76] B.C. Enger, A. Holmen, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 54 (2012) 437–488.
- [77] H. Schulz, *Appl. Catal. A Gen.* 186 (1999) 3–12.
- [78] M. Feyzi, A. Akbar Mirzaei, *J. Nat. Gas Chem.* 19 (2010) 422–430.
- [79] M. Feyzi, A.A. Mirzaei, H.R. Bozorgzadeh, *J. Nat. Gas Chem.* 19 (2010) 341–353.
- [80] T. Riedel, M. Claeys, H. Schulz, G. Schaub, S.S. Nam, K.W. Jun, M.J. Choi, G. Kishan, K.W. Lee, *Appl. Catal. A Gen.* 186 (1999) 201–213.
- [81] H. Jahangiri, J. Bennett, P. Mahjoubi, K. Wilson, S. Gu, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2210–2229.
- [82] Y. Yang, H.W. Xiang, Y.Y. Xu, L. Bai, Y.W. Li, *Appl. Catal. A Gen.* 266 (2004) 181–194.
- [83] V.M.H. van Wechem, M.M.G. Senden, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 81 (1994) 43–71.
- [84] G.A. Huff, C.N. Satterfield, *J. Catal.* 85 (1984) 370–379.
- [85] B.H. Davis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 8938–8945.

- [86] M.E. Dry, *Catal. Today*. 71 (2002) 227–241.
- [87] O. Kitakami, H. Sato, Y. Shimada, F. Sato, M. Tanaka, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 56 (1997) 13849–13854.
- [88] M.K. Gnanamani, G. Jacobs, W.D. Shafer, *Catal. Today*. 215 (2013) 13–17.
- [89] N. Tsubaki, S. Sun, K. Fujimoto, , J. *Catal.* 199 (2001) 236–246.
- [90] E. Iglesia, *Design, Appl. Catal. A Gen.* 161 (1997) 59–78.
- [91] E. Peluso, C. Galarrraga, H. De Lasa, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1239–1245.
- [92] Y.H. Kim, K.W. Jun, H. Joo, C. Han, I.K. Song, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 427–432.
- [93] R. Guettel, U. Kunz, T. Turek, *Chem. Eng. Technol.* 31 (2008) 746–754.
- [94] M.H. Rafiq, H.A. Jakobsen, R. Schmid, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 893–907.
- [95] I.I.I. Metal-support, *The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from H<sub>2</sub>CO Mixtures over the Group VIII Metals*, 134 (1975) 129–134.
- [96] W.H. Weinberg, *Surf. Sci.* 128 (1983) L224–L230.
- [97] M. Jacquemin, A. Beuls, P. Ruiz, *Catal. Today*. 157 (2010) 462–466.
- [98] L.M. Martínez Tejada, A. Munõz, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *J. Raman Spectrosc.* 47 (2016) 189–197.
- [99] R. Razzaq, C. Li, M. Usman, K. Suzuki, S. Zhang, *Chem. Eng. J.* 262 (2015) 1090–1098.
- [100] K. Jalama, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 59 (2017) 95–164.
- [101] K. Jalama, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 61 (2018) 31–70.
- [102] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, S. Wang, S. Wang, *Catal. Commun.* 45 (2014) 74–78.
- [103] C. Schild, A. Wokaun, R.A. Koeppel, A. Baiker, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 6341–6346.
- [104] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, S. Wang, S. Wang, *Catal. Commun.* 45 (2014) 74–78.
- [105] R.W. Dorner, D.R. Hardy, F.W. Williams, H.D. Willauer, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 884–890.
- [106] C.G. Visconti, M. Martinelli, L. Falbo, A. Infantes-Molina, L. Lietti, P. Forzatti, G. Iaquaniello, E. Palo, B. Picutti, F. Brignoli, *Appl. Catal. B Environ.* 200 (2017) 530–542.

- [107] P.H. Choi, K.W. Jun, S.J. Lee, M.J. Choi, K.W. Lee, *Catal. Letters*. 40 (1996) 115–118.
- [108] J. Wang, Z. You, Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang, *Catal. Today*. 215 (2013) 186–193.
- [109] J. Wei, Q. Ge, R. Yao, Z. Wen, C. Fang, L. Guo, H. Xu, J. Sun, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1–8.
- [110] Y. Zhang, G. Jacobs, D.E. Sparks, M.E. Dry, B.H. Davis, *Catal. Today*. 71 (2002) 411–418.
- [111] R.W. Dorner, D.R. Hardy, F.W. Williams, B.H. Davis, H.D. Willauer, *Energy and Fuels*. 23 (2009) 4190–4195.
- [112] R.E. Owen, J.P. O’Byrne, D. Mattia, P. Plucinski, S.I. Pascu, M.D. Jones, *Chem. Commun.* 49 (2013) 11683–11685.
- [113] A.N. Akin, M. Ataman, A.E. Aksoylu, Z.I. Önsan, *React. Kinet. Catal. Lett.* 76 (2002) 265–270.
- [114] C.G. Visconti, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, R. Zennaro, E. Finocchio, *Appl. Catal. A Gen.* 355 (2009) 61–68.
- [115] W. Walker Russell, G.H. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 2446–2454.
- [116] L. Zhong, F. Yu, Y. An, Y. Zhao, Y. Sun, Z. Li, T. Lin, Y. Lin, X. Qi, Y. Dai, L. Gu, J. Hu, S. Jin, Q. Shen, H. Wang, *Nature*. 538 (2016) 84–87.
- [117] M.K. Gnanamani, G. Jacobs, R.A. Keogh, W.D. Shafer, D.E. Sparks, S.D. Hopps, G.A. Thomas, B.H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.* 499 (2015) 39–46.
- [118] M.K. Gnanamani, H.H. Hamdeh, G. Jacobs, W.D. Shafer, S.D. Hopps, G.A. Thomas, B.H. Davis, *ChemCatChem*. 9 (2017) 1303–1312.
- [119] R. Satthawong, N. Koizumi, C. Song, P. Prasassarakich, *Top. Catal.* 57 (2014) 588–594.
- [120] M.K. Gnanamani, G. Jacobs, H.H. Hamdeh, W.D. Shafer, F. Liu, S.D. Hopps, G.A. Thomas, B.H. Davis, *ACS Catal.* 6 (2016) 913–927.
- [121] O. Malter, Ternäre intermetallische Phasen in der Katalyse, Dissertation, TU Kaiserslautern, 2020.
- [122] C. Wang, A chemical approach to Heusler compounds and nanoparticles,

Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2011.

- [123] Excel, Software. <https://www.microsoft.com/de-de/microsoft-365/excel/?rtc=1>.
- [124] G. Marzun, A. Levish, V. Mackert, T. Kallio, S. Barcikowski, P. Wagener, J. Colloid Interface Sci. 489 (2017) 57–67.
- [125] W.A. Dietz, J. Chromatogr. Sci. 5 (1967) 68–71.
- [126] J.T. Scanlon, D.E. Willis, J. Chromatogr. Sci. 23 (1985) 333–340.
- [127] Match! Phase Identification from Powder Diffraction, <https://www.crystalimpact.com/match/>.
- [128] M.G. Natera, M.R.L.N. Murthy, R.J. Begum, N.S. Satya Murthy, Phys. Status Solidi. 3 (1970) 959–964.
- [129] S. Wurmehl, Spin Polarized Heusler compounds, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2006.
- [130] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309–319.
- [131] M. Yuichiro, W. Yasuhiro, K. Tadahito, K. Sukeji, Trans. Japan Inst. Met. 22 (1981) 551–557.
- [132] C.W. Kovach, Performance, High Perform. Stainl. Steels. 2021. [https://nickelinstitute.org/media/1702/highperformancestainlesssteels\\_11021\\_.pdf](https://nickelinstitute.org/media/1702/highperformancestainlesssteels_11021_.pdf).
- [133] D. Zhang, B. Gökce, S. Barcikowski, Chem. Rev. 117 (2017) 3990–4103.
- [134] R. Streubel, G. Bendt, B. Gökce, Nanotechnology. 27 (2016) 1–12.
- [135] W.Y.M.Y.K. S, Nippon KINZOKU GAKKAISHI, (1981) 551–558.
- [136] M. Zhang, Y. Cui, Z. Liu, G. Liu, J. Chen, G. Wu, Y. Sui, Y. Liu, Z. Qian, E. Brück, F.R. De Boer, Phys. Status Solidi Appl. Res. 201 (2004) 1570–1577.
- [137] Y. Watanabe, Y. Fujinaga, H. Iwasaki, Acta Crystallogr. Sect. B. 39 (1983) 306–311.
- [138] K. Hasse, A. Wieland, Naturwissenschaft., 13 (1959) 357.
- [139] H. Okamoto, Bull. Alloy Phase Diagrams 11 (1990) 576–581.
- [140] T. Suzuki, Y. Oya, S. Ochiai, Phys. Metall. Mater. Sci. 15 A (1984) 173–181.
- [141] R.W.G. Wyckoff, Second Ed. Struct. Cryst. (1931).

- [142] D.L. Jurković, A. Pohar, V.D.B.C. Dasireddy, B. Likozar, *Chem. Eng. Technol.* 40 (2017) 973–980.
- [143] M.J.L. Ginés, A.J. Marchi, C.R. Apesteguía, *Appl. Catal. A Gen.* 154 (1997) 155–171.
- [144] B.C. Khanra, S. Modak, *Chem. Phys. Lett.* 143 (1988) 390–394.
- [145] M. Araki, V. Ponc, J. Catal. 44 (1976) 439–448.
- [146] T. Kojima, S. Kameoka, A.P. Tsai, *ACS Omega.* 2 (2017) 147–153.
- [147] T. Mehaddene, J. Neuhaus, W. Petry, K. Hradil, P. Bourges, A. Hiess, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 78 (2008) 1–9.
- [148] V. Raghavan, *J. Phase Equilibria Diffus.* 27 (2006) 493–496.
- [149] S. Yang, Y. Kong, Y. Du, L. Shen, Y. Shen, *Comput. Mater. Sci.* 123 (2016) 52–58.
- [150] I. Babita, M.M. Raja, R. Gopalan, V. Chandrasekaran, S. Ram, *J. Alloys Compd.* 432 (2007) 23–29.
- [151] K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, R. Jongebreur, *J. Magn. Magn. Mater.* 38 (1983) 1–22.
- [152] B. Ingale, R. Gopalan, M.M. Raja, V. Chandrasekaran, S. Ram, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 5–10.
- [153] S. Jha, H.M. Seyoum, M. Demarco, G.M. Julian, D.A. Stubbs, J.W. Blue, M.T.X. Silva, A. Vasquez, *Hyperfine Interact.* 16 (1983) 685–688.
- [154] V.A. Oksenenko, L.N. Trofimova, Y.N. Petrov, Y. V. Kudryavtsev, J. Dubowik, Y.P. Lee, *J. Appl. Phys.* 99 (2006).
- [155] J. Kübler, A. William, C. Sommers, *Phys. Rev. B.* 28 (1983) 1745–1755.
- [156] F. Popa, H.F. Chicinaş, T.F. Marinca, I. Chicinaş, *J. Alloys Compd.* 716 (2017) 137–143.
- [157] I. Dubenko, M. Khan, A.K. Pathak, B.R. Gautam, S. Stadler, N. Ali, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 754–757.
- [158] K. Zhao, Z. Li, L. Bian, *Front. Chem. Sci. Eng.* 10 (2016) 273–280.
- [159] W.L. Vrijburg, G. Garbarino, W. Chen, A. Parastaev, A. Longo, E.A. Pidko, E.J.M. Hensen, *J. Catal.* 382 (2020) 358–371.

- [160] P.A.U. Aldana, F. Ocampo, K. Kobl, B. Louis, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, P. Bazin, S. Thomas, A.C. Roger, *Catal. Today*. 215 (2013) 201–207.
- [161] Y.J. Zhang, W.H. Wang, H.G. Zhang, E.K. Liu, R.S. Ma, G.H. Wu, *Phys. B Condens. Matter*. 420 (2013) 86–89.
- [162] L. Zhang, J. Wang, Y. Du, R. Hu, P. Nash, X.G. Lu, C. Jiang, *Acta Mater.* 57 (2009) 5324–5341.
- [163] M. Yin, P. Nash, S. Chen, *Intermetallics*. 57 (2015) 34–40.
- [164] H. Luo, Z. Zhu, L. Ma, S. Xu, H. Liu, J. Qu, Y. Li, G. Wu, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 40 (2007) 7121–7127.
- [165] K. Kanematsu, *Trans. Japan Inst. Met.* 27 (1986) 225–232.
- [166] G.I. Silman, *Met. Sci. Heat Treat.* 54 (2012) 105–112.
- [167] R. Ducher, R. Kainuma, K. Ishida, *J. Alloys Compd.* 463 (2008) 213–219.
- [168] C. Schmetterer, H. Flandorfer, K.W. Richter, U. Saeed, M. Kauffman, P. Roussel, H. Ipser, *Intermetallics*. 15 (2007) 869–884.
- [169] K.R.A. Ziebeck, P.J. Webster, *Philos. Mag.* 34 (1976) 973–982.
- [170] S. V. Faleev, Y. Ferrante, J. Jeong, M.G. Samant, B. Jones, S.S.P. Parkin, *Phys. Rev. Appl.* 7 (2017) 1–12.
- [171] J. Nokty, Q. Xu, C. Felser, Y. Sun, *Phys. Rev. B*. 99 (2019) 1–5.
- [172] R.Y. Umetsu, N. Morimoto, M. Nagasako, R. Kainuma, T. Kanomata, *J. Alloys Compd.* 528 (2012) 34–39.
- [173] E.M. Summers, T.A. Lograsso, M. Wun-Fogle, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 9582–9594. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2096-6>.
- [174] S. Chaudhuri, P.A. Bhobe, A. Bhattacharya, A.K. Nigam, *J. Phys. Condens. Matter*. 31 (2019).
- [175] H. Nakatsugawa, T. Ozaki, H. Kishimura, Y. Okamoto, *J. Electron. Mater.* 49 (2020) 2802–2812.
- [176] K.C. Hari Kumar, P. Wollants, L. Delaey, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 20 (1996) 139–149.

- [177] M. Qing, Y. Yang, B. Wu, J. Xu, C. Zhang, P. Gao, Y. Li, J. Catal. 279 (2011) 111–122.
- [178] N. Lohitharn, J.G. Goodwin, J. Catal. 257 (2008) 142–151.
- [179] International Patent, WO 2005/049765 A1, 2005
- [180] S. Wurmehl, P.J. Jacobs, J.T. Kohlhepp, H.J.M. Swagten, B. Koopmans, S. Maat, M.J. Carey, J.R. Childress, Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 10–13.
- [181] B. Balke, S. Wurmehl, G.H. Fecher, C. Felser, M.C.M. Alves, F. Bernardi, J. Morais, Appl. Phys. Lett. 90 (2007).
- [182] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 1–3.
- [183] R. Mutschler, E. Moioli, W. Luo, N. Gallandat, A. Züttel, J. Catal. 366 (2018) 139–149.
- [184] T. Kojima, Y. Nakaya, H. Ham, S. Kameoka, S. Furukawa, RSC Adv. 11 (2021) 18074–18079.
- [185] D.P. Oxley, R.S. Tebble, K.C. Williams, J. Appl. Phys. 34 (1963) 1362–1364.
- [186] W.Y.M.Y.K. S, Nippon KINZOKU GAKKAISHI. 45 (1952) 551–558.
- [187] COD, COD  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$ , 1525446. (2021).  
<http://www.crystallography.net/cod/1525446.html>.
- [188] P.J. Shamberger, F.S. Ohuchi, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 79 (2009) 1–9.

## 7.2 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
ASF	Anderson-Schulz-Flory
BET	Brunauer-Emmett-Teller
ECN	Effective Carbon Number
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FID	Flammenionisationsdetektor

FTS	Fischer-Tropsch-Synthese
GC	Gaschromatograph
HAADF	High Angle Annular Dark Field
hkl	Laue-Indizes
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
R&I-Fließbild	Rohrleitungs- und Instrumentenfließbild
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
RWGS	Reverse Wassergas-Shift-Reaktion
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPO	Temperaturprogrammierte Oxidation
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
w.E.	Willkürliche Einheit
WGS	Wassergas-Shift-Reaktion
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie

---

### 7.3 Formelzeichen und Symbole

Zeichen	Beschreibung	Einheit
A	Fläche	m <sup>2</sup>
$\alpha$	Gitterkonstante	nm
c	Konzentration	mol · l <sup>-1</sup>
d	Gitterlinienabstand	nm
m	Masse	g
M	Molare Masse	g · mol <sup>-1</sup>
n	Stoffmenge	mol



p	Druck	bar
$p^0$	Aktueller Atmosphärendruck	bar
S	Selektivität	%
$S_{\text{spez}}$	spezifische Oberfläche	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
t	Zeit	h
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$
X	Umsatz	%
Y	Ausbeute	%
$\Delta H_R$	Reaktionsenthalpie	$\text{kJ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\zeta$	Massenverhältnis	
$\theta$	Beugungswinkel	°
$\lambda$	Wellenlänge	nm
$\nu$	Stöchiometrischer Faktor	
$\omega$	Massenanteil	$\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

## 7.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Trägermaterialien für die Heusler-Synthese.....	40
Tabelle 2: Betriebsparameter der HP 6890 an der Mitteldruckanlage.....	48
Tabelle 3: Laue-Indizes hkl für die Heusler-Phase [128,129].....	52
Tabelle 4: Oberflächen nach der BET-Methode der $\text{Fe}_2\text{NiGa}$ -Katalysatoren auf $\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SiO}_2$ ; bestimmt mittels Stickstoffphysisorption sowie die BET-Oberflächen der nicht in der Katalyse vermessenen 30 wt.% und 50 wt.% @ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren.....	138
Tabelle 5: Liste der verwendeten Chemikalien .....	202
Tabelle 6: Tabelle der Gitterparameter für die Heusler Katalysatoren mit entsprechender Quellenangabe. ....	203
Tabelle 7: ICP-OES Messungen zum Nachweis der Beladung der einzelnen Katalysatoren vor der Katalyse. ....	291

## 7.5 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Möglichkeiten der Strukturformierung einer bimetallischen Legierung [17].....	3
Abbildung 2: Herstellung von Legierungen mittels Reduktion aus der Gasphase [17].....	5
Abbildung 3: Erzeugung von Metalllegierungen mittels Reduktion aus der Flüssigphase [17].....	6
Abbildung 4: Periodensystem der Elemente mit den Positionen einer Heusler-Legierung [26].....	7
Abbildung 5: Zusammensetzung der Heusler-Phasen von Zinkblende und Natriumchlorid, über die Halb-Heusler-Struktur bis hin zur Heusler-Struktur [29].....	9

Abbildung 6: Unterstrukturen, Heusler-Strukturen und Heusler verwandte Strukturen [29–31].	10
Abbildung 7: Röntgenpulverdiffraktogramme der Heusler-Struktur und der übergeordneten B2- und A2-Strukturen [32–34].	12
Abbildung 8: Röntgenpulverdiffraktogramme der Heusler-Struktur und der verwandten Strukturen C <sub>1</sub> b, DO <sub>3</sub> , B32a, X-Strukturtyp und Y-Strukturtyp.	13
Abbildung 9: Anwendungsbeispiele für Heusler-Legierungen [31].	15
Abbildung 10: Auswertung der Suchergebnisse mit scholar.google.com für a) „IMC“ und „IMC und Catalysis“ sowie b) für „Heusler alloy“ und „Heusler alloy und catalysis“.	16
Abbildung 11 : Gleichgewichtsumsatz für eine Reaktion von Kohlenstoffdioxid zu Kohlenstoffmonoxid mit einer Zusammensetzung von H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> = 1:1.	18
Abbildung 12: Postulierter Mechanismus für RWGS am Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysator [67].	20
Abbildung 13: Reaktionspfade der Produkttypen bei der Fischer-Tropsch-Synthese [14,68].	21
Abbildung 14: Mögliche Nebenreaktionen bei der Fischer-Tropsch-Synthese [14,68].	22
Abbildung 15 : Typisches Kettenwachstum der Monomer-Einheiten bei Carbenmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese [68].	23
Abbildung 16 : Darstellung der wahrscheinlichsten Varianten des typischen Kettenabbruchs nach dem Carbenmechanismus [68].	23
Abbildung 17 : Darstellung des typischen Kettenwachstums mittels CO-Insertions-mechanismus [68,72].	23
Abbildung 18 : Mechanismus zu der Bildung von Hydroxycarben-Intermediaten und anschließendem typischen Kettenwachstum während der Fischer-Tropsch-Synthese [68,72].	24
Abbildung 19: Produktverteilung von Kohlenwasserstoffen nach dem Modell von Anderson-Schulz-Flory [57,73].	26
Abbildung 20 : Gleichgewichtsumsatz für eine Reaktion von Kohlenstoffdioxid zu Methan mit einer Zusammensetzung von H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> = 4:1.	31
Abbildung 21: Postuliertes Reaktionsschema für die CO/CO <sub>2</sub> -Hydrierung am Ni/ZrO <sub>2</sub> Katalysator [101,103].	32
Abbildung 22: Postuliertes Reaktionsschema für die CO/CO <sub>2</sub> -Hydrierung am Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysator [9,104].	33
Abbildung 23: Gleichgewichtsumsatz mit verschiedenen Produkten für die CO <sub>2</sub> -Fischer-Tropsch-Synthese mit einer Zusammensetzung von H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> = 3:1 bei 1 bar und 20 bar.	34
Abbildung 24: Reaktionsschema für die Herstellung von Kohlenwasserstoffen im Kraftstoffbereich aus CO <sub>2</sub> [57,109].	35

Abbildung 25: Schema der Erzeugung von chemischen Produkten mittels „grüner“ und konventioneller Herstellungsweise durch Fischer-Tropsch-Synthese, im Vergleich zur klassischen Herstellungsweise aus Rohöl und Erdgas.....	38
Abbildung 26: Schema der Katalysator-Nomenklatur in dieser Arbeit.....	39
Abbildung 27: Schema der Arbeitsschritte für die Co-Imprägnierung [121].....	40
Abbildung 28: Schema der Arbeitsschritte für den thermischen Metallsinterprozess.....	41
Abbildung 29: R & I -Fließbild der Reduktionsapparatur.....	43
Abbildung 30: Aufbau der Apparatur für die Katalysatorgewinnung.....	44
Abbildung 31: Schema der Arbeitsschritte für die Katalysatorherstellung mittels Laserablation.....	44
Abbildung 32: Schema der Arbeitsschritte für die Katalysatorherstellung mittels Kugelmühle. ....	45
Abbildung 33: Fließbild der Mitteldruckströmungsapparatur zur CO <sub>2</sub> -Fischer-Tropsch-Synthese. ....	46
Abbildung 34: Chromatogramme des Flammenionisationsdetektors (FID) und Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD / TCD) mit der Zuordnung der in vorliegender Arbeit gefundenen Produkte. ....	49
Abbildung 35: Temperaturprogramm der TGA-DTA-Messung. ....	54
Abbildung 36: Temperaturprogramm der temperaturprogrammierten Reduktion und Oxidation.....	55
Abbildung 37: Periodensystem der Elemente mit den in dieser Arbeit verwendeten Metallen und deren möglichen Positionen in der Heuser-Legierung. ....	57
Abbildung 38: Dieser Cu <sub>2</sub> NiSn-Heusler wurde mittels Co-Imprägnierung hergestellt. Es handelt sich um 30 wt.% Cu <sub>2</sub> NiSn auf (fumed) SiO <sub>2</sub> . ....	58
Abbildung 39: STEM-HAADF Aufnahmen mit passenden STEM-EDX-Messungen des Cu <sub>2</sub> NiSn-Heuslers (30 wt.% auf SiO <sub>2</sub> ), welcher mittels Co-Imprägnierung hergestellt wurde.....	59
Abbildung 40: Vorschlag: Cu-Chabasit SSZ-13 (oben) und 10 wt.% Ni <sub>2</sub> CuSn im Vergleich auf dem Zeolithen Cu-Chabasit SSZ-13 (unten). ....	60
Abbildung 41: STEM-Aufnahme 10 wt.% Ni <sub>2</sub> CuSn des Zeolithen Cu-Chabasit SSZ-13; (freundlicherweise zur Verfügung gestellt durch die BASF SE). ....	61
Abbildung 42: 10 wt.% Ni <sub>2</sub> CuSn auf der H-Form des Zeolithen Chabasit SSZ-13.....	61
Abbildung 43: STEM-Aufnahme 10 wt.% Ni <sub>2</sub> CuSn auf der H-Form des Zeolithen Chabasit SSZ-13; (freundlicherweise zur Verfügung gestellt durch die BASF SE). ....	62
Abbildung 44: Vorschlag: Zeolith Sn-Beta (oben) und 10 wt.% Ni <sub>2</sub> CuSn auf dem Zeolith Sn-Beta (unten) im Vergleich.....	62
Abbildung 45: STEM-Aufnahme 10 wt.% Ni <sub>2</sub> CuSn des Zeolithen Sn-Beta; (freundlicherweise zur Verfügung gestellt durch die BASF SE). ....	63

Abbildung 46: Zeolith Cu-Beta (oben) und 10 wt.-% Ni <sub>2</sub> CuSn auf dem Zeolith Cu-Beta (unten) im Vergleich. .....	63
Abbildung 47: STEM Aufnahme 10 wt.-% Ni <sub>2</sub> CuSn des Zeolithen Cu-Beta; (freundlicherweise zur Verfügung gestellt durch die BASF SE). ....	64
Abbildung 48: SCR-Katalyse in einer Testanlage der BASF SE. Test der Katalysatoren mit Harnstoff zur Verminderung des NO <sub>x</sub> , zur Simulation eines Dieselmotors. ....	64
Abbildung 49: Test der Heusler basierenden Katalysatoren in einer stationären Anlage bei der BASF SE zur Simulation eines Kraftwerks und zur Verminderung von NO <sub>x</sub> mittels Ammoniak-Direkteinspritzung. ....	65
Abbildung 50: Test der Heusler basierenden Katalysatoren in einer stationären Anlage bei der BASF SE zur Simulation eines Kraftwerks und zur Verminderung von N <sub>2</sub> O mittels Ammoniak-Direkteinspritzung. ....	66
Abbildung 51: Mittlerer Umsatz der Leerrohrmessung (links) und Ausbeute der Leerrohrmessung (rechts) .....	67
Abbildung 52: Bildung der Laser-Nanopartikel bei der pulsed laser ablation [124,133]. ....	68
Abbildung 53: Vergleich des Laser-Targets (oben) mit den Laser-Nanopartikeln auf SiO <sub>2</sub> -Trägermaterial. ....	69
Abbildung 54: Vergrößerte Ansicht der Laser-Nanopartikel auf SiO <sub>2</sub> -Trägermaterial. ....	70
Abbildung 55: Vergrößerte Ansicht der Laser-Nanopartikel auf SiO <sub>2</sub> -Trägermaterial, welche mit einem 1064 nm Laser hergestellt wurden. ....	70
Abbildung 56: Vergrößerte Ansicht der Laser-Nanopartikel auf SiO <sub>2</sub> -Trägermaterial. Hierbei wurden die Metalle gepresst und ohne thermische Behandlung als Target verwendet. ....	71
Abbildung 57: Gemittelte Umsätze bei drei verschiedenen Temperaturen Cu <sub>2</sub> NiSn-Laser Nanopartikel Nanopartikel auf SiO <sub>2</sub> -Trägermaterial im Vergleich zur gemittelten Leerrohrmessung. ....	72
Abbildung 58: Umsatz und Ausbeute der Messung von Cu <sub>2</sub> NiSn-Laser Nanopartikel auf SiO <sub>2</sub> -Trägermaterial bei der fünften Messung in der CO <sub>2</sub> -Hydrierung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden. ....	73
Abbildung 59: Mittels thermischem metallischem Sintern untersuchte Metallkombinationen der Cu <sub>2</sub> YZ- und X <sub>2</sub> CuZ-Heusler-Legierungen. ....	74
Abbildung 60: Durch thermisches metallisches Sintern zusammen mit den Literaturodaten für die Legierung hergestellte Cu <sub>2</sub> NiSn Heusler-Legierung [34]. ....	75
Abbildung 61: Mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle hergestellte Cu <sub>2</sub> NiSn Heusler-Legierung und die passenden Ansätze auf SiO <sub>2</sub> -Trägermaterial. ....	75
Abbildung 62: Ni <sub>2</sub> CuSn Heusler-Legierung [135] und der passende 10 wt.-% Ansatz auf SiO <sub>2</sub> mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle. ....	76

Abbildung 63: Ni <sub>2</sub> CuSn Heusler-Legierung und der passende 10 wt.% Ansatz auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle. ....	77
Abbildung 64: Versuche zur Erzeugung des Cu <sub>2</sub> FeAl-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern. ....	78
Abbildung 65: Versuche zur Erzeugung des Fe <sub>2</sub> CuAl-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern. ....	78
Abbildung 66: Versuche zur Erzeugung des Cu <sub>2</sub> FeSn-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern. ....	79
Abbildung 67: Versuche zur Erzeugung des Fe <sub>2</sub> CuSn-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern. ....	80
Abbildung 68: Versuche zur Erzeugung des Cu <sub>2</sub> FeGa-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern. ....	81
Abbildung 69: Versuche zur Erzeugung des Fe <sub>2</sub> CuGa-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern. ....	81
Abbildung 70: Versuche zur Erzeugung des Cu <sub>2</sub> MnSn-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern. ....	82
Abbildung 71: Versuche zur Erzeugung des Cu <sub>2</sub> MnGa-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern. ....	83
Abbildung 72: Versuche zur Erzeugung des Cu <sub>2</sub> MnZn-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern. ....	84
Abbildung 73: Die verschiedenen Temperaturbehandlungen zur Erzeugung des Cu <sub>2</sub> MnAl-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.....	85
Abbildung 74: Cu <sub>2</sub> MnAl-Heusler mittels thermischem metallischem Sintern [141]. ....	85
Abbildung 75: Partikelgrößenverteilungs-Messung des in der Kugelmühle gemahlenen Cu <sub>2</sub> MnAl-Heuslers. ....	86
Abbildung 76: Cu <sub>2</sub> MnAl Heusler-Legierung 10 wt.% auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor und nach der Katalyse. ....	87
Abbildung 77: Metallkombinationen der Cu <sub>2</sub> YZ und X <sub>2</sub> CuZ Heusler-Legierungen mit der passenden Phasenklassifizierung, welche erreicht werden konnte. ....	87
Abbildung 78: Mittelwerte der Umsätze der Cu <sub>2</sub> NiSn-Katalysatoren bei 300 °C und 350 °C im Vergleich zu den Leerrohrmessungen.....	88
Abbildung 79: Mittelwerte der Umsätze der Cu <sub>2</sub> NiSn-Katalysatoren bei 400 °C und 450 °C im Vergleich zu den Leerrohrmessungen.....	89

Abbildung 80: Ausbeuten bei 300 °C–450 °C von Cu <sub>2</sub> NiSn-Katalysatoren mit 1 wt.% und 5 wt.% Beladung auf SiO <sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.	89
Abbildung 81: Mittlere Produktselektivität bei 300 °C–450 °C von Cu <sub>2</sub> NiSn-Katalysatoren mit 10 wt.% Beladung auf SiO <sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.	90
Abbildung 82: Mittelwerte der Umsätze der Ni <sub>2</sub> CuSn-Katalysatoren bei 300 °C und 350 °C im Vergleich zu den Leerrohrmessungen.	91
Abbildung 83: Mittelwerte der Umsätze der Ni <sub>2</sub> CuSn-Katalysatoren mit γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - und SiO <sub>2</sub> -Trägermaterial bei 400 °C und 450 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.	92
Abbildung 84: Ausbeute bei 300 °C–450°C von Ni <sub>2</sub> CuSn-Katalysatoren mit 1 wt.% Beladung auf γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und SiO <sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.	93
Abbildung 85: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Ni <sub>2</sub> CuSn-Katalysatoren mit 5 wt.% Beladung auf γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und SiO <sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.	93
Abbildung 86: Ausbeuten bei 300–450 °C von Ni <sub>2</sub> CuSn-Katalysatoren mit 10 wt.% Beladung auf γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und SiO <sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.	94
Abbildung 87: Mittelwerte der Umsätze der Cu <sub>2</sub> MnAl-Katalysatoren mit 1 wt.% und 10 wt.% auf γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Trägermaterial im Vergleich zu den Leerrohrmessungen.	94
Abbildung 88: Ausbeuten bei 300 °C–450°C Cu <sub>2</sub> MnAl-Katalysatoren mit 1 wt.% und 10 wt.% Beladung auf γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.	95
Abbildung 89: Mittels thermischem metallischem Sintern untersuchte Metallkombinationen der Ni <sub>2</sub> YZ Heusler-Legierungen.	96
Abbildung 90: Versuche zur Erzeugung des Ni <sub>2</sub> MnAl-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.	97
Abbildung 91: Erzeugung des Ni <sub>2</sub> MnGa-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.	98
Abbildung 92: Ni <sub>2</sub> MnGa-Heusler mittels thermischem metallischem Sintern und Literaturvergleich [153].	98
Abbildung 93: Ni <sub>2</sub> MnGa Heusler-Legierung 1 wt.% –10 wt.% auf γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor und nach der Katalyse.	99
Abbildung 94: Versuche zur Erzeugung des Ni <sub>2</sub> MnAl-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.	100

Abbildung 95: Erzeugung des $\text{Ni}_2\text{MnSn}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.....	101
Abbildung 96: Vergleich der $\text{Ni}_2\text{MnSn}$ Heusler-Legierung mit 900 °C und 1000 °C sowie deren Fremdphasen. .....	101
Abbildung 97: $\text{Ni}_2\text{MnSn}$ Heusler-Legierung 1 wt.%–10 wt.% auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor und nach der Katalyse. ....	102
Abbildung 98: $\text{Ni}_2\text{MnSn}$ Heusler-Legierung [153] und der passende 10 wt.% Ansatz auf $\text{Al}_2\text{O}_3$ nach der Katalyse mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle. ....	102
Abbildung 99: $\text{Ni}_2\text{MnSn}$ Heusler-Legierung 1 wt.%–10 wt.% auf $\text{SiO}_2$ mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor und nach der Katalyse.....	103
Abbildung 100: Erzeugung des $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern. ....	104
Abbildung 101: $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ Heusler-Legierung [153] und der passende 10 wt.% Ansatz auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle. ....	104
Abbildung 102: $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ Heusler-Legierung 1 wt.%–10 wt.% auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor und nach der Katalyse. ....	105
Abbildung 103: $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ Heusler-Legierung 1 wt.%–10 wt.% auf $\text{SiO}_2$ mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor und nach der Katalyse.....	105
Abbildung 104: Metallkombinationen der $\text{Ni}_2\text{YZ}$ Heusler-Legierungen mit der passenden Phasen- klassifizierung, welche erreicht werden konnte.....	105
Abbildung 105: Mittelwerte der Umsätze der $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ -Katalysatoren bei 300 °C und 350 °C im Vergleich zu den Leerrohrmessungen.....	107
Abbildung 106: Mittelwerte der Umsätze der $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ -Katalysatoren bei 400 °C und 450 °C im Vergleich zu den Leerrohrmessungen.....	107
Abbildung 107: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ -Katalysatoren mit 1 wt.% und 5 wt.% Beladung auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.....	107
Abbildung 108: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ -Katalysatoren mit 10 wt.% Beladung auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden. ....	109
Abbildung 109: Mittelwerte der Umsätze der $\text{Ni}_2\text{MnSn}$ -Katalysatoren bei 300 °C und 350 °C im Vergleich zu den Leerrohrmessungen.....	110
Abbildung 110: Mittlerwerte der Umsätze der $\text{Ni}_2\text{MnSn}$ -Katalysatoren bei 400 °C und 450 °C im Vergleich zu den Leerrohrmessungen.....	110
Abbildung 111: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von $\text{Ni}_2\text{MnSn}$ -Katalysatoren mit 1 wt.% Beladung auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SiO}_2$ bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.	

.....	111
Abbildung 112: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von $\text{Ni}_2\text{MnSn}$ -Katalysatoren mit 5 wt.% Beladung auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SiO}_2$ bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.	112
Abbildung 113: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von $\text{Ni}_2\text{CuSn}$ -Katalysatoren mit 10 wt.% Beladung auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SiO}_2$ bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.	112
Abbildung 114: Mittelwerte der Umsätze der $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ -Katalysatoren bei 300 °C und 350 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.....	113
Abbildung 115: Mittelwerte der Umsätze der $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ -Katalysatoren bei 400 °C und 450 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.....	113
Abbildung 116: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ -Katalysatoren mit 1 wt.% Beladung auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SiO}_2$ bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.	114
Abbildung 117: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ -Katalysatoren mit 5 wt.% Beladung auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SiO}_2$ bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.	115
Abbildung 118: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ -Katalysatoren mit 10 wt.% Beladung auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SiO}_2$ bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.	115
Abbildung 119: Mittels thermischem metallischem Sintern untersuchte Metallkombinationen der $\text{Fe}_2\text{YZ}$ Heusler-Legierungen.....	116
Abbildung 120: Versuch der Erzeugung des $\text{Fe}_2\text{NiAl}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.	117
Abbildung 121: Versuch der Erzeugung des $\text{Fe}_3\text{Si}$ -„Pseudo“-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern. ....	118
Abbildung 122: Erzeugung des $\text{Fe}_2\text{NiSi}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.....	119
Abbildung 123: $\text{Fe}_2\text{NiSi}$ -Heusler mittels thermischem metallischem Sintern hergestellt und Literaturvergleich. ....	119
Abbildung 124: $\text{Fe}_2\text{NiSi}$ Heusler-Legierung 1 wt.%–10 wt.% auf $\text{SiO}_2$ mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor und nach der Katalyse.....	120
Abbildung 125: Erzeugung des $\text{Fe}_2\text{NiGa}$ -Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern. ....	121
Abbildung 126: $\text{Fe}_2\text{NiGa}$ -Heusler mittels thermischem metallischem Sintern hergestellt und Literatur-	



vergleich [163].....	122
Abbildung 127: Fe <sub>2</sub> NiGa Heusler-Legierung 1 wt.%–50 wt.% auf SiO <sub>2</sub> mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor der Katalyse.....	123
Abbildung 128: Fe <sub>2</sub> NiGa Heusler-Legierung 1 wt.%–50 wt.% auf SiO <sub>2</sub> mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle nach der Katalyse.....	123
Abbildung 129: Versuch der Erzeugung des Fe <sub>2</sub> NiSn-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern. .....	124
Abbildung 130: Versuch der Erzeugung des Fe <sub>2</sub> MnSi-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern. .....	125
Abbildung 131: Versuch der Erzeugung des Fe <sub>2</sub> MnSb-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern. .....	126
Abbildung 132: Erzeugung des Fe <sub>2</sub> CrGa-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern.....	127
Abbildung 133: Fe <sub>2</sub> CrGa-Heusler mittels thermischem metallischem Sintern und Literaturvergleich. Messung oben mit dem hochauflösenden XRD und unten auf dem Siemens D5005 XRD. ....	128
Abbildung 134: Fe <sub>2</sub> CrGa Heusler-Legierung 1 wt.% –10 wt.% auf γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor (links) und nach der Katalyse (rechts). ....	128
Abbildung 135: Fe <sub>2</sub> CrSi-Heusler mittels thermischem metallischem Sintern und Literaturvergleich [46]. Messung oben mit dem hochauflösenden XRD und unten auf dem Siemens D5005 XRD.....	129
Abbildung 136: Fe <sub>2</sub> CrSi Heusler-Legierung 1 wt.% –10 wt.% auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor (links) und nach der Katalyse (rechts).....	130
Abbildung 137: Versuch der Erzeugung des Fe <sub>2</sub> TiSn-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern und Literaturvergleich.....	131
Abbildung 138: Metallkombinationen der Fe <sub>2</sub> YZ Heusler-Legierungen mit der passenden Phasenklassifizierung, welche erreicht werden konnte.....	131
Abbildung 139: Mittelwerte der Umsätze der Fe <sub>2</sub> NiSi-Katalysatoren bei 300 °C und 350 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.....	132
Abbildung 140: Mittelwerte der Umsätze der Fe <sub>2</sub> NiSi-Katalysatoren bei 400 °C und 450 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.....	133
Abbildung 141: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Fe <sub>2</sub> NiSi-Katalysatoren mit 1 wt.% und 5 wt.% Beladung auf SiO <sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden. .....	134
Abbildung 142: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Fe <sub>2</sub> NiSi-Katalysatoren mit 10 wt.% Beladung auf SiO <sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden. ....	134

Abbildung 143: Mittelwerte der Umsätze der Fe <sub>2</sub> NiGa-Katalysatoren bei 300 °C und 350 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.....	135
Abbildung 144: Mittelwerte der Umsätze der Fe <sub>2</sub> NiGa-Katalysatoren bei 400 °C und 450 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.....	135
Abbildung 145 Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Fe <sub>2</sub> NiGa-Katalysatoren mit 1 wt.% Beladung auf γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und SiO <sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden. ....	136
Abbildung 146: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Fe <sub>2</sub> NiGa-Katalysatoren mit 5 wt.% Beladung auf γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und SiO <sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden. ....	137
Abbildung 147: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Fe <sub>2</sub> NiGa-Katalysatoren mit 10 wt.% Beladung auf γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und SiO <sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden. ....	137
Abbildung 148: Mittlere Produktselektivität bei 300 °C–450 °C von Fe <sub>2</sub> NiGa-Katalysatoren mit 30 wt.% und 50 wt.% Beladung auf SiO <sub>2</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.....	137
Abbildung 149: Mittelwert der Umsätze der Fe <sub>2</sub> CrGa-Katalysatoren bei 300 °C und 350 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.....	138
Abbildung 150: Mittelwert der Umsätze der Fe <sub>2</sub> CrGa-Katalysatoren bei 400 °C und 450 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.....	139
Abbildung 151: Mittlere Produktselektivität bei 300 °C–450 °C von Fe <sub>2</sub> CrGa-Katalysatoren mit 1 wt.% und 5 wt.% Beladung auf γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.....	140
Abbildung 152: Mittlere Produktselektivität bei 300 °C–450 °C von Fe <sub>2</sub> CrGa-Katalysatoren mit 10 wt.% Beladung auf γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden. ....	140
Abbildung 153: Mittelwerte der Umsätze der Fe <sub>2</sub> CrSi-Katalysatoren bei 300 °C und 350 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.....	141
Abbildung 154: Mittelwerte der Umsätze der Fe <sub>2</sub> CrSi-Katalysatoren bei 400 °C und 450 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.....	141
Abbildung 155: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Fe <sub>2</sub> CrSi-Katalysatoren mit 1 wt.% und 5 wt.% Beladung auf γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.....	142

Abbildung 156: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Fe <sub>2</sub> CrSi-Katalysatoren mit 10 wt.% Beladung auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden. ....	143
Abbildung 157: Mittels thermischem metallischem Sintern untersuchte Metallkombinationen der Co <sub>2</sub> YZ und X <sub>2</sub> CoZ Heusler-Legierungen.....	144
Abbildung 158: Versuch der Erzeugung des Co <sub>2</sub> FeAl-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern. ....	145
Abbildung 159: Versuch der Erzeugung des Fe <sub>2</sub> CoAl-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern. ....	146
Abbildung 160: Erzeugung des Co <sub>2</sub> FeSi-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern. ....	147
Abbildung 161: Co <sub>2</sub> FeSi Heusler-Legierung 1 wt.-%–10 wt.% auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor (links) und nach der Katalyse (rechts). ....	147
Abbildung 162: Co <sub>2</sub> FeSi im Vergleich der mit thermisch metallischem Sintern hergestellten Heusler-Probe mit den Literaturdaten sowie dem Vergleich nach der Katalyse mit den entsprechenden Fremdphasen- daten [30,182].....	148
Abbildung 163: Versuch der Erzeugung des Co <sub>2</sub> FeGa-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern. ....	149
Abbildung 164: Versuch der Erzeugung des Fe <sub>2</sub> CoGa-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern. ....	149
Abbildung 165: Versuch der Erzeugung des Co <sub>2</sub> FeGe-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern. ....	150
Abbildung 166: Co <sub>2</sub> FeGe Heusler-Legierung 1 wt.-%–10 wt.% auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor (links) und nach der Katalyse (rechts). ....	151
Abbildung 167: Mittels thermischem metallischem Sintern hergestellte Co <sub>2</sub> FeGe Heusler-Probe im Vergleich mit der 10 wt.% Co <sub>2</sub> FeGe @ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nach der Katalyse.....	151
Abbildung 168: Versuch der Erzeugung des Co <sub>2</sub> FeSb-Heuslers mittels thermischem metallischem Sintern. ....	152
Abbildung 169: Metallkombinationen der Co <sub>2</sub> YZ und X <sub>2</sub> CoZ Heusler-Legierungen mit der passenden Phasenklassifizierung, welche erreicht werden konnte. ....	152
Abbildung 170: Mittelwerte der Umsätze der Co <sub>2</sub> FeSi-Katalysatoren bei 300 °C und 350 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.....	154
Abbildung 171: Mittelwerte der Umsätze der Co <sub>2</sub> FeSi-Katalysatoren bei 400 °C und 450 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.....	154
Abbildung 172: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von Co <sub>2</sub> FeSi-Katalysatoren mit 1 wt.% und 5 wt.% Beladung	

auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.....	155
Abbildung 173: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Katalysatoren mit 10 wt.% Beladung auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.....	155
Abbildung 174: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 10 wt.% $\text{Co}_2\text{FeSi}$ auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	156
Abbildung 175: Mittelwerte der Umsätze der $\text{Co}_2\text{FeGe}$ -Katalysatoren bei 300 °C und 350 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.....	156
Abbildung 176: Mittelwerte der Umsätze der $\text{Co}_2\text{FeGe}$ -Katalysatoren bei 400 °C und 450 °C im Vergleich zu den Blindversuchen.....	157
Abbildung 177: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von $\text{Co}_2\text{FeGe}$ -Katalysatoren mit 1 wt.% und 5 wt.% Beladung auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.....	158
Abbildung 178: Ausbeute bei 300 °C–450 °C von $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Katalysatoren mit 10 wt.% Beladung auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei der fünften Messung. Die kompletten Messreihen können dem Anhang entnommen werden.....	158
Abbildung 179: Zusammenfassung aller Heusler-Ansätze mit der maximal erreichten Struktur.....	160
Abbildung 180: Umsatz und Ausbeute sowie Umsatz und Selektivität der 301 °C Leerrohrmessung.....	203
Abbildung 181: Umsatz und Ausbeute sowie Umsatz und Selektivität der 350 °C Leerrohrmessung.....	204
Abbildung 182: Umsatz und Ausbeute sowie Umsatz und Selektivität der 400 °C Leerrohrmessung.....	204
Abbildung 183: Umsatz und Ausbeute sowie Umsatz und Selektivität der 450 °C Leerrohrmessung.....	204
Abbildung 184: Umsatz und Ausbeute sowie Umsatz und Selektivität der 307 °C Messung von $\text{Cu}_2\text{NiSn}$ -Laser Nanopartikel auf $\text{SiO}_2$ Trägermaterial über die Zeit von 7 h bei 19,1 bar in der $\text{CO}_2$ -Hydrierung. ....	205
Abbildung 185: Umsatz und Selektivität der Katalyse 7 h bei 347 °C und 19,3 bar Druck mit Heusler Nanopartikel auf $\text{SiO}_2$ . Hergestellt mittels PLAL auf ein $\text{Cu}_2\text{NiSn}$ Heusler Target. ....	205
Abbildung 186: Umsatz und Ausbeute sowie Umsatz und Selektivität der Katalyse 7 h bei 402 °C und 19,5 bar Druck mit Heusler Nanopartikel auf $\text{SiO}_2$ . Hergestellt mittels PLAL auf ein $\text{Cu}_2\text{NiSn}$ Heusler Target. ....	205
Abbildung 187: Rasterelektronenmikroskop bei 500-facherVergrößerung (links) und EDX Messung mit Kupfer (rot), Nickel (Grün) und Zinn (blau) der PLAL $\text{Cu}_2\text{NiSn}$ Nanopartikel auf $\text{SiO}_2$ (rechts).....	206
Abbildung 188: a) Laser Nanopartikel kurz nach der Ablation vollkommen kolloidal b) Ausgefallene Laser Nanopartikel kurz vor dem imprägnieren.....	206
Abbildung 189: a) Material aus dem Co-imprägnier Prozess, b) $\text{SiO}_2$ (fumed) und c) Nanopartikel imprägniert auf fumed $\text{SiO}_2$ .....	206

Abbildung 190: Ni <sub>2</sub> CuSn Heusler Legierung auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Trägermaterial mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor der Katalyse.....	207
Abbildung 191: Ni <sub>2</sub> CuSn Heusler Legierung auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Trägermaterial mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle nach der Katalyse.....	207
Abbildung 192: Ni <sub>2</sub> CuSn Heusler Legierung auf SiO <sub>2</sub> Trägermaterial mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor der Katalyse.....	208
Abbildung 193: Ni <sub>2</sub> CuSn Heusler Legierung auf SiO <sub>2</sub> Trägermaterial mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle nach der Katalyse.....	208
Abbildung 194: Cu <sub>2</sub> MnAl Heusler Legierung 1 wt.% auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Trägermaterial mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor der Katalyse und danach.....	209
Abbildung 195: Temperaturprogrammierte Reduktion des Cu/Ni/Sn Metallgemisches ungepresst (links) und gepresst für die Herstellung des Cu <sub>2</sub> NiSn (rechts).....	209
Abbildung 196: Temperaturprogrammierte Reduktion für die Herstellung des Ni <sub>2</sub> CuSn.....	209
Abbildung 197: Temperaturprogrammierte Reduktion für die Herstellung des Cu <sub>2</sub> MnAl.....	210
Abbildung 198: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mittels Stickstoff-Physisorption.....	210
Abbildung 199: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von SiO <sub>2</sub> mittels Stickstoff-Physisorption.....	210
Abbildung 200: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung der gemahlenen metallischen Cu <sub>2</sub> NiSn Heusler Münzen mittels Stickstoff-Physisorption.....	211
Abbildung 201: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von 1 wt. % und 10 wt. % Cu <sub>2</sub> NiSn auf SiO <sub>2</sub> mittels Stickstoff-Physisorption.....	211
Abbildung 202: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von 1 wt. % Ni <sub>2</sub> CuSn auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und SiO <sub>2</sub> Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.....	211
Abbildung 203: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von 5 wt. % Ni <sub>2</sub> CuSn auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und SiO <sub>2</sub> Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.....	212
Abbildung 204: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von 1 wt. % Ni <sub>2</sub> CuSn auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und SiO <sub>2</sub> Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.....	212
Abbildung 205: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von 1 wt. % und 10 wt. % Cu <sub>2</sub> MnAl auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.....	212
Abbildung 206: Rasterelektronenmikroskop bei 600-fache Vergrößerung (links) und EDX mit Kupfer (rot), Nickel (blau) und Zinn (Grün) der 10 wt.% Cu <sub>2</sub> NiSn @ SiO <sub>2</sub> Probe (rechts).....	213
Abbildung 207: Rasterelektronenmikroskop bei 600-fache Vergrößerung (links) und EDX mit Nickel (rot),	

Kupfer (grün) und Zinn (blau) der 10 wt.% Ni <sub>2</sub> CuSn @ SiO <sub>2</sub> Probe (rechts).....	213
Abbildung 208: Rasterelektronenmikroskop bei 600-facher Vergrößerung (links) und EDX mit Nickel (rot), Kupfer (grün) und Zinn (blau) der 10 wt.% Ni <sub>2</sub> CuSn @ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Probe (rechts).....	213
Abbildung 209: Rasterelektronenmikroskop bei 600-facher Vergrößerung (links) und EDX mit Kupfer (rot), Mangan (grün) und Aluminium (blau) der 10 wt.% Cu <sub>2</sub> MnAl @ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Probe (rechts).....	214
Abbildung 210: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Cu <sub>2</sub> NiSn@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 300 °C.....	214
Abbildung 211: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1wt % Cu <sub>2</sub> NiSn@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 350 °C.....	214
Abbildung 212: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Cu <sub>2</sub> NiSn@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 400 °C.....	215
Abbildung 213: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Cu <sub>2</sub> NiSn@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 450 °C.....	215
Abbildung 214: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 300 °C.....	215
Abbildung 215: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 350 °C.....	216
Abbildung 216: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 400 °C.....	216
Abbildung 217: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 450 °C.....	216
Abbildung 218: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 300 °C.....	217
Abbildung 219: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 350 °C.....	217
Abbildung 220: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 400 °C.....	217
Abbildung 221: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 450 °C.....	218
Abbildung 222: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 300 °C.....	218
Abbildung 223: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 350 °C.....	218

Abbildung 224: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 400 °C.....	219
Abbildung 225: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 450 °C.....	219
Abbildung 226: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 300 °C.....	219
Abbildung 227: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 350 °C.....	220
Abbildung 228: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 400 °C.....	220
Abbildung 229: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 450 °C.....	220
Abbildung 230: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 300 °C.....	221
Abbildung 231: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 350 °C.....	221
Abbildung 232: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 400 °C.....	221
Abbildung 233: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 450 °C.....	222
Abbildung 234: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 300 °C.....	222
Abbildung 235: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 350 °C.....	222
Abbildung 236: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 400 °C.....	223
Abbildung 237: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Ni <sub>2</sub> CuSn@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 450 °C.....	223
Abbildung 238: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Cu <sub>2</sub> MnAl@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 300 °C.....	223
Abbildung 239: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Cu <sub>2</sub> MnAl@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 350 °C.....	224
Abbildung 240: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	

1 wt % Cu <sub>2</sub> MnAl@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 400 °C.....	224
Abbildung 241: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
1 wt % Cu <sub>2</sub> MnAl@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 450 °C.....	224
Abbildung 242: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
10 wt % Cu <sub>2</sub> MnAl@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 300 °C.....	225
Abbildung 243: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
10 wt % Cu <sub>2</sub> MnAl@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 350 °C.....	225
Abbildung 244: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
10 wt % Cu <sub>2</sub> MnAl@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 400 °C.....	225
Abbildung 245: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
10 wt % Cu <sub>2</sub> MnAl@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 450 °C.....	226
Abbildung 246: Rasterelektronenmikroskop bei 4000-facher Vergrößerung (links) und EDX mit Nickel (rot),	
Mangan (grün) und Gallium (blau) der 10 wt % Cu <sub>2</sub> MnAl@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Probe (rechts).....	226
Abbildung 247: Temperaturprogrammierte Reduktion für die Herstellung des Ni <sub>2</sub> CuSn.....	227
Abbildung 248: Temperaturprogrammierte Reduktion für die Herstellung des Ni <sub>2</sub> MnSn (links) und	
anschließende temperaturprogrammierte Reduktion für die Herstellung des Ni <sub>2</sub> MnSn.....	227
Abbildung 249: Thermogravimetrische Untersuchung nach TGA-DTA von 5 wt.% Ni <sub>2</sub> MnSn und 10 wt.%	
Ni <sub>2</sub> MnSn.....	227
Abbildung 250: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von 1 wt. % Ni <sub>2</sub> MnSn auf	
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und SiO <sub>2</sub> Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.....	227
Abbildung 251: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von 5 wt. % Ni <sub>2</sub> MnSn auf	
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und SiO <sub>2</sub> Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.....	228
Abbildung 252: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von 10 wt. % Ni <sub>2</sub> MnSn auf	
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und SiO <sub>2</sub> Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.....	228
Abbildung 253: Rasterelektronenmikroskop bei 600-facher Vergrößerung (links) und EDX mit Nickel (rot),	
Mangan (grün) und Zinn (blau) der 10 wt.% Ni <sub>2</sub> MnSn @ SiO <sub>2</sub> Probe (rechts). ....	228
Abbildung 254: Rasterelektronenmikroskop bei 600-facher Vergrößerung (links) und EDX mit Nickel (rot),	
Mangan (grün) und Zinn (blau) der 10 wt.% Ni <sub>2</sub> MnSn @ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Probe (rechts).....	229
Abbildung 255: Temperaturprogrammierte Reduktion für die Herstellung des Ni <sub>2</sub> MnSb.....	229
Abbildung 256: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von 1 wt. % Ni <sub>2</sub> MnSb auf	
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und SiO <sub>2</sub> Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.....	229
Abbildung 257: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von 5 wt. % Ni <sub>2</sub> MnSb auf	
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und SiO <sub>2</sub> Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.....	230



Abbildung 258: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von 10 wt. % $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SiO}_2$ Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.....	230
Abbildung 259: Rasterelektronenmikroskop bei 600-facher Vergrößerung (links) und EDX mit Nickel (rot), Mangan (grün) und Antimon (blau) der 10 wt.% $\text{Ni}_2\text{MnSb}@ \text{SiO}_2$ Probe (rechts).....	230
Abbildung 260: Rasterelektronenmikroskop bei 600-facher Vergrößerung (links) und EDX mit Nickel (rot), Mangan (grün) und Antimon (blau) der 10 wt % $\text{Cu}_2\text{MnAl}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Probe (rechts).....	231
Abbildung 261: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % $\text{Ni}_2\text{MnGa}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 300 °C. ....	231
Abbildung 262: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % $\text{Ni}_2\text{MnGa}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 350 °C. ....	231
Abbildung 263: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % $\text{Ni}_2\text{MnGa}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 400 °C. ....	232
Abbildung 264: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % $\text{Ni}_2\text{MnGa}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 450 °C. ....	232
Abbildung 265: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % $\text{Ni}_2\text{MnGa}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 300 °C. ....	232
Abbildung 266: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % $\text{Ni}_2\text{MnGa}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 350 °C. ....	233
Abbildung 267: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % $\text{Ni}_2\text{MnGa}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 400 °C. ....	233
Abbildung 268: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % $\text{Ni}_2\text{MnGa}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 450 °C. ....	233
Abbildung 269: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ auf $\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 300 °C. ....	234
Abbildung 270: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Ni}_2\text{MnGa}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 350 °C.....	234
Abbildung 271: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Ni}_2\text{MnGa}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 400 °C.....	234
Abbildung 272: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Ni}_2\text{MnGa}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 450 °C.....	235
Abbildung 273: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 300 °C. ....	235
Abbildung 274: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	

1 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 350 °C. ....	236
Abbildung 275: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
1 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 400 °C. ....	236
Abbildung 276: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
1 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 450 °C. ....	236
Abbildung 277: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
5 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 300 °C. ....	237
Abbildung 278: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
5 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 350 °C. ....	237
Abbildung 279: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
5 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 400 °C. ....	237
Abbildung 280: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
5 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 450 °C. ....	238
Abbildung 281: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
10 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 300 °C. ....	238
Abbildung 282: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
10 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 350 °C. ....	238
Abbildung 283: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
10 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 400 °C. ....	239
Abbildung 284: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
10 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 450 °C. ....	239
Abbildung 285: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
1 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn}@ \text{SiO}_2$ Katalysators bei 300 °C. ....	239
Abbildung 286: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
1 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn}@ \text{SiO}_2$ Katalysators bei 350 °C. ....	240
Abbildung 287: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
1 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn}@ \text{SiO}_2$ Katalysators bei 400 °C. ....	240
Abbildung 288: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
1 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn}@ \text{SiO}_2$ Katalysators bei 450 °C. ....	240
Abbildung 289: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
5 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn}@ \text{SiO}_2$ Katalysators bei 300 °C. ....	241
Abbildung 290: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
5 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn}@ \text{SiO}_2$ Katalysators bei 350 °C. ....	241

Abbildung 291: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn@SiO}_2$ Katalysators bei 400 °C.....	241
Abbildung 292: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn@SiO}_2$ Katalysators bei 450 °C.....	242
Abbildung 293: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn@SiO}_2$ Katalysators bei 300 °C. ....	242
Abbildung 294: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn@SiO}_2$ Katalysators bei 350 °C. ....	242
Abbildung 295: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn@SiO}_2$ Katalysators bei 400 °C. ....	243
Abbildung 296: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSn@SiO}_2$ Katalysators bei 450 °C. ....	243
Abbildung 297: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSb}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 300 °C. ....	244
Abbildung 298: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSb}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 350 °C. ....	244
Abbildung 299: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSb}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 400 °C. ....	244
Abbildung 300: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSb}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 450 °C. ....	245
Abbildung 301: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSb}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 300 °C. ....	245
Abbildung 302: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSb}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 350 °C. ....	245
Abbildung 303: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSb}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 400 °C. ....	246
Abbildung 304: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSb}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 450 °C. ....	246
Abbildung 305: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSb}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 300 °C.....	246
Abbildung 306: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSb}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 350 °C.....	247
Abbildung 307: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	

10 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSb}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 400 °C.....	247
Abbildung 308: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
10 wt % $\text{Ni}_2\text{MnSb}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 450 °C.....	247
Abbildung 309: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
1 wt% $\text{Ni}_2\text{MnSb}@ \text{SiO}_2$ Katalysators bei 300 °C. ....	248
Abbildung 310: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
1 wt% $\text{Ni}_2\text{MnSb}@ \text{SiO}_2$ Katalysators bei 350 °C. ....	248
Abbildung 311: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
1 wt% $\text{Ni}_2\text{MnSb}@ \text{SiO}_2$ Katalysators bei 400 °C. ....	248
Abbildung 312: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
1 wt% $\text{Ni}_2\text{MnSb}@ \text{SiO}_2$ .....	249
Abbildung 313: Temperaturprogrammierte Reduktion für die Herstellung des $\text{Fe}_2\text{NiSi}$ (links) und anschließ-	
ende temperaturprogrammierte Oxidation für die Aufklärung von Oxidationseffekten (rechts).....	249
Abbildung 314: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von 1 wt. % und	
5 wt. % $\text{Fe}_2\text{NiSi}$ auf $\text{SiO}_2$ Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.....	249
Abbildung 315: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von 10 wt. % und	
30 wt. % $\text{Fe}_2\text{NiSi}$ auf $\text{SiO}_2$ Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption. ....	250
Abbildung 316: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von 50 wt. % $\text{Fe}_2\text{NiSi}$ auf	
$\text{SiO}_2$ Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.....	250
Abbildung 317: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 1 wt.% und 10 wt.% $\text{Fe}_2\text{NiSi}@ \text{SiO}_2$ .	
.....	250
Abbildung 318: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 10 wt.% $\text{Fe}_2\text{NiSi}@ \text{SiO}_2$ . ....	251
Abbildung 319: Rasterelektronenmikroskop bei 600-facher Vergrößerung (links) und EDX mit Eisen (rot),	
Nickel (blau) und Silizium (grün) der 10 wt.% $\text{Fe}_2\text{NiSi} @ \text{SiO}_2$ Probe (rechts). ....	251
Abbildung 320: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von 1 wt. % $\text{Fe}_2\text{NiGa}$ auf	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SiO}_2$ Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.....	251
Abbildung 321: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von 5 wt. % $\text{Fe}_2\text{NiGa}$ auf	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SiO}_2$ Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.....	252
Abbildung 322: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von 10 wt. % $\text{Fe}_2\text{NiGa}$ auf	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SiO}_2$ Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.....	252
Abbildung 323: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von 30 wt. % $\text{Fe}_2\text{NiGa}$ auf	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SiO}_2$ Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.....	252
Abbildung 324: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von 50 wt. % $\text{Fe}_2\text{NiGa}$ auf	

$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und SiO <sub>2</sub> Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.....	253
Abbildung 325: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 1 wt.% Fe <sub>2</sub> NiGa auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Trägermaterial und 5 wt.% Ni <sub>2</sub> MnSn auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Trägermaterial.....	253
Abbildung 326: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 10 wt.% Fe <sub>2</sub> NiGa auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Trägermaterial. ....	253
Abbildung 327: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 1 wt.% Fe <sub>2</sub> NiGa auf SiO <sub>2</sub> Trägermaterial und 5 wt.% Fe <sub>2</sub> NiGa auf SiO <sub>2</sub> Trägermaterial.....	254
Abbildung 328: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 10 wt.% Fe <sub>2</sub> NiGa auf SiO <sub>2</sub> Trägermaterial und 30 wt.% Fe <sub>2</sub> NiGa auf SiO <sub>2</sub> Trägermaterial.....	254
Abbildung 329: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 50 wt.% Fe <sub>2</sub> NiGa auf SiO <sub>2</sub> Trägermaterial. ....	254
Abbildung 330: Rasterelektronenmikroskop bei 600-facher Vergrößerung (links) und EDX mit Eisen (rot), Nickel (blau) und Silizium (grün) der 10 wt.% Fe <sub>2</sub> NiSi @ SiO <sub>2</sub> Probe (rechts). ....	255
Abbildung 331: Rasterelektronenmikroskop bei 600-facher Vergrößerung (links) und EDX mit Eisen (rot), Nickel (blau) und Silizium (grün) der 10 wt.% Fe <sub>2</sub> NiSi @ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Probe (rechts).....	255
Abbildung 332: Temperaturprogrammierte Reduktion für die Herstellung des Fe <sub>2</sub> CrGa. ....	255
Abbildung 333: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 1 wt.% Fe <sub>2</sub> CrGa auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Trägermaterial und 5 wt.% Fe <sub>2</sub> CrGa auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Trägermaterial.....	256
Abbildung 334: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 10 wt.% Fe <sub>2</sub> CrGa auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Trägermaterial. ....	256
Abbildung 335: Rasterelektronenmikroskop bei 600-fache Vergrößerung (links) und EDX mit Eisen (rot), Chrome (blau) und Gallium (grün) der 10 wt.% Fe <sub>2</sub> CrGa @ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Probe (rechts).....	256
Abbildung 336: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 1 wt.% Fe <sub>2</sub> CrSi auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Trägermaterial und 5 wt.% Fe <sub>2</sub> CrSi auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Trägermaterial. ....	257
Abbildung 337: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 10 wt.% Fe <sub>2</sub> CrGa auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Trägermaterial. ....	257
Abbildung 338: Rasterelektronenmikroskop bei 600-facher Vergrößerung (links) und EDX mit Eisen (rot), Chrome (blau) und Silizium (grün) der 10 wt.% Fe <sub>2</sub> CrSi @ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Probe (rechts).....	257
Abbildung 339: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Fe <sub>2</sub> NiSi@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 300 °C.....	258
Abbildung 340: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Fe <sub>2</sub> NiSi@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 350 °C.....	258
Abbildung 341: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	

1 wt % Fe <sub>2</sub> NiSi@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 400 °C.....	258
Abbildung 342: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
1 wt % Fe <sub>2</sub> NiSi@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 450 °C.....	259
Abbildung 343: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
5 wt % Fe <sub>2</sub> NiSi@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 289 °C.....	259
Abbildung 344: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
5 wt % Fe <sub>2</sub> NiSi@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 360 °C.....	259
Abbildung 345: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
5 wt % Fe <sub>2</sub> NiSi@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 402 °C.....	260
Abbildung 346: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
5 wt % Fe <sub>2</sub> NiSi@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 452 °C.....	260
Abbildung 347: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
10 wt % Fe <sub>2</sub> NiSi@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 301 °C.....	260
Abbildung 348: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
10 wt % Fe <sub>2</sub> NiSi@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 355 °C.....	261
Abbildung 349: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
10 wt % Fe <sub>2</sub> NiSi@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 410 °C.....	261
Abbildung 350: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
10 wt % Fe <sub>2</sub> NiSi@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 448 °C.....	261
Abbildung 351: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Fe <sub>2</sub> NiGa@	
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 300 °C.....	262
Abbildung 352: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Fe <sub>2</sub> NiGa@	
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 356 °C.....	262
Abbildung 353: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Fe <sub>2</sub> NiGa@	
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 415 °C.....	262
Abbildung 354: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Fe <sub>2</sub> NiGa@	
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 453 °C.....	263
Abbildung 355: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe <sub>2</sub> NiGa@	
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 311 °C.....	263
Abbildung 356: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe <sub>2</sub> NiGa@	
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 359 °C.....	263
Abbildung 357: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe <sub>2</sub> NiGa@	
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 412 °C.....	264

Abbildung 358: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % $\text{Fe}_2\text{NiGa}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 453 °C. ....	264
Abbildung 359: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Fe}_2\text{NiGa}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 305 °C. ....	264
Abbildung 360: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Fe}_2\text{NiGa}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 353 °C. ....	265
Abbildung 361: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Fe}_2\text{NiGa}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 401 °C. ....	265
Abbildung 362: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Fe}_2\text{NiGa}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 453 °C. ....	265
Abbildung 363: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % $\text{Fe}_2\text{NiGa}@ \text{SiO}_2$ Katalysators bei 301 °C. ....	266
Abbildung 364: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % $\text{Fe}_2\text{NiGa}@ \text{SiO}_2$ Katalysators bei 350 °C. ....	266
Abbildung 365: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % $\text{Fe}_2\text{NiGa}@ \text{SiO}_2$ Katalysators bei 410 °C. ....	266
Abbildung 366: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % $\text{Fe}_2\text{NiGa}@ \text{SiO}_2$ Katalysators bei 452 °C. ....	267
Abbildung 367: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % $\text{Fe}_2\text{NiGa}@ \text{SiO}_2$ Katalysators bei 309 °C. ....	267
Abbildung 368: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % $\text{Fe}_2\text{NiGa}@ \text{SiO}_2$ Katalysators bei 350 °C. ....	267
Abbildung 369: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % $\text{Fe}_2\text{NiGa}@ \text{SiO}_2$ Katalysators bei 402 °C. ....	268
Abbildung 370: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % $\text{Fe}_2\text{NiGa}@ \text{SiO}_2$ Katalysators bei 452 °C. ....	268
Abbildung 371: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Fe}_2\text{NiGa}@ \text{SiO}_2$ Katalysators bei 301 °C. ....	268
Abbildung 372: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Fe}_2\text{NiGa}@ \text{SiO}_2$ Katalysators bei 359 °C. ....	269
Abbildung 373: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Fe}_2\text{NiGa}@ \text{SiO}_2$ Katalysators bei 405 °C. ....	269
Abbildung 374: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	

10 wt % Fe <sub>2</sub> NiGa@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 449 °C.....	269
Abbildung 375: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
30 wt % Fe <sub>2</sub> NiGa@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 300 °C.....	270
Abbildung 376: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
30 wt % Fe <sub>2</sub> NiGa@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 356 °C.....	270
Abbildung 377: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
30 wt % Fe <sub>2</sub> NiGa@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 405 °C.....	270
Abbildung 378: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
30 wt % Fe <sub>2</sub> NiGa@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 453 °C.....	271
Abbildung 379: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
50 wt % Fe <sub>2</sub> NiGa@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 310 °C.....	271
Abbildung 380: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
50 wt % Fe <sub>2</sub> NiGa@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 356 °C.....	271
Abbildung 381: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
50 wt % Fe <sub>2</sub> NiGa@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 410 °C.....	272
Abbildung 382: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des	
50 wt % Fe <sub>2</sub> NiGa@SiO <sub>2</sub> Katalysators bei 451 °C.....	272
Abbildung 383: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Fe <sub>2</sub> CrGa@	
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 301 °C.....	272
Abbildung 384: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Fe <sub>2</sub> CrGa@	
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 360 °C.....	273
Abbildung 385: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Fe <sub>2</sub> CrGa@	
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 403 °C.....	273
Abbildung 386: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Fe <sub>2</sub> CrGa@	
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 455 °C.....	273
Abbildung 387: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe <sub>2</sub> CrGa@	
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 298 °C.....	274
Abbildung 388: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe <sub>2</sub> CrGa@	
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 360 °C.....	274
Abbildung 389: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe <sub>2</sub> CrGa@	
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 401 °C.....	274
Abbildung 390: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe <sub>2</sub> CrGa@	
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 446 °C.....	275



Abbildung 391: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Fe}_2\text{CrGa}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 305 °C. ....	275
Abbildung 392: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Fe}_2\text{CrGa}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 352 °C. ....	275
Abbildung 393: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Fe}_2\text{CrGa}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 402 °C. ....	276
Abbildung 394: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Fe}_2\text{CrGa}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 446 °C. ....	276
Abbildung 395: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % $\text{Fe}_2\text{CrSi}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 299 °C. ....	276
Abbildung 396: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % $\text{Fe}_2\text{CrSi}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 350 °C. ....	277
Abbildung 397: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % $\text{Fe}_2\text{CrSi}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 401 °C. ....	277
Abbildung 398: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % $\text{Fe}_2\text{CrSi}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 451 °C. ....	277
Abbildung 399: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % $\text{Fe}_2\text{CrSi}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 298 °C. ....	278
Abbildung 400: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % $\text{Fe}_2\text{CrSi}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 351 °C. ....	278
Abbildung 401: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % $\text{Fe}_2\text{CrSi}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 402 °C. ....	278
Abbildung 402: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % $\text{Fe}_2\text{CrSi}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 449 °C. ....	279
Abbildung 403: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Fe}_2\text{CrSi}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 301 °C. ....	279
Abbildung 404: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Fe}_2\text{CrSi}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 356 °C. ....	279
Abbildung 405: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Fe}_2\text{CrSi}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 400 °C. ....	280
Abbildung 406: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Fe}_2\text{CrSi}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 454 °C. ....	280
Abbildung 407: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von 1 wt. % und	

5 wt. % Co <sub>2</sub> FeSi auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption. ....	280
Abbildung 408: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von 10 wt. % Co <sub>2</sub> FeSi auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.....	281
Abbildung 409: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 1 wt.% Co <sub>2</sub> FeSi auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Trägermaterial und 5 wt.% Co <sub>2</sub> FeSi auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Trägermaterial. ....	281
Abbildung 410: Rasterelektronenmikroskop bei 600-fache Vergrößerung (links) und EDX mit Kobalt (rot), Eisen (blau) und Silizium (grün) der 10 wt.% Co <sub>2</sub> FeSi @ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Probe (rechts).....	281
Abbildung 411: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von 1 wt. % und 5 wt. % Co <sub>2</sub> FeGe auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.....	282
Abbildung 412: Messung nach der BET-Methode und Oberflächen Bestimmung von 10 wt. % Co <sub>2</sub> FeGe auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.....	282
Abbildung 413: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 1 wt.% Co <sub>2</sub> FeGe auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und 5 wt.% Co <sub>2</sub> FeGe auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Trägermaterial.....	282
Abbildung 414: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 1 wt.% Co <sub>2</sub> FeGe auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Trägermaterial. ....	283
Abbildung 415: Rasterelektronenmikroskop bei 600-fache Vergrößerung (links) und EDX mit Kobalt (rot), Eisen (blau) und Germanium (grün) der 10 wt.% Co <sub>2</sub> FeGe @ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Probe (rechts). ....	283
Abbildung 416: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Co <sub>2</sub> FeSi @ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 301 °C. ....	283
Abbildung 417: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Co <sub>2</sub> FeSi @ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 351 °C. ....	284
Abbildung 418: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Co <sub>2</sub> FeSi @ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 405 °C. ....	284
Abbildung 419: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Co <sub>2</sub> FeSi @ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 458 °C. ....	284
Abbildung 420: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Co <sub>2</sub> FeSi @ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 296 °C. ....	285
Abbildung 421: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Co <sub>2</sub> FeSi @ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 354 °C. ....	285
Abbildung 422: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Co <sub>2</sub> FeSi @ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 400 °C. ....	285
Abbildung 423: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Co <sub>2</sub> FeSi @ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysators bei 455 °C. ....	286

Abbildung 424: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Co}_2\text{FeSi}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 298 °C.....	286
Abbildung 425: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Co}_2\text{FeSi}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 355 °C.....	286
Abbildung 426: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Co}_2\text{FeSi}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 418 °C.....	287
Abbildung 427: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Co}_2\text{FeSi}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 455 °C.....	287
Abbildung 428: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % $\text{Co}_2\text{FeGe}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 301 °C.....	287
Abbildung 429: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % $\text{Co}_2\text{FeGe}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 351 °C.....	288
Abbildung 430: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % $\text{Co}_2\text{FeGe}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 401 °C.....	288
Abbildung 431: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % $\text{Co}_2\text{FeGe}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 456 °C.....	288
Abbildung 432: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % $\text{Co}_2\text{FeGe}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 297 °C.....	289
Abbildung 433: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % $\text{Co}_2\text{FeGe}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 349 °C.....	289
Abbildung 434: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % $\text{Co}_2\text{FeGe}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 402 °C.....	289
Abbildung 435: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % $\text{Co}_2\text{FeGe}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 457 °C.....	290
Abbildung 436: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Co}_2\text{FeGe}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 299 °C.....	290
Abbildung 437: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Co}_2\text{FeGe}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 347 °C.....	290
Abbildung 438: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Co}_2\text{FeGe}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 399 °C.....	291
Abbildung 439: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % $\text{Co}_2\text{FeGe}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators bei 454 °C.....	291

## 8 Anhang

### 8.1 Chemikalienliste

Tabelle 5: Liste der verwendeten Chemikalien

Chemikalie	CAS.-Nr	Molare Masse	Reinheit	Hersteller
Aluminium	7429-90-5	26,98	99 % (325 mesh)	Acros Organics
γ-Aluminium-oxid (Puralox SCFa-230)	1344-28-1	101,96	-	Sasol
Antimon	7440-36-0	121,76	99,5 % (100 mesh)	Sigma Aldrich
Chrom	7440-47-3	51,99	98-99 % (100 mesh)	Sial
Kobalt	7440-48-4	58,93	99,5 % (400 mesh)	Alfa Aesar
Kohlenstoffdioxid	124-38-9	44,01	99,7 %	Air Liquide
Eisen	7439-89-6	55,84	99 % (425 mesh)	Kraft
Gallium(III)-oxid	12024-21-4	187,44	99,99 %	Acros Organics
Germanium(IV)-oxid	1310-53-8	104,61	99,99 %	Sigma Aldrich
Kupfer	7440-50-8	63,54	99,5 % (425 mesh)	Grüssing
Mangan	7439-96-5	54,94	99,95 % (325 mesh)	Alfa Aesar
Nickel	7440-02-0	58,69	99,9 % (325 mesh)	Abcr GmbH
Silizium	7440-21-3	28,09	99% (325 mesh)	Sigma Aldrich
Siliziumdioxid (fumed)	112945-52-2	60,08	Pulver 0,007 µm	Sigma Aldrich
Stickstoff	7727-37-9	14,01	99,999%	Air Liquide
Titan(IV)-oxid	1317-80-2	79,90	99,99 %	Sigma Aldrich
Wasserstoff	133-74-0	1,01	99,999%	Air Liquide
Zink	7440-66-0	65,38	99 % (< 100 mesh)	Kraft
Zinn	7440-31-5	118,71	99,5 % (100 mesh)	Sigma Aldrich

### 8.2 Gitterparameter $\alpha$

Tabelle 6: Tabelle der Gitterparameter für die Heusler Katalysatoren mit entsprechender Quellenangabe.

Heusler	$a$ / nm	Quelle
Cu <sub>2</sub> NiSn	0,5965	Programm Topas-64 (Bochum)
Cu <sub>2</sub> MnAl	0,5949	D. Oxley <i>et al.</i> [185]
Ni <sub>2</sub> CuSn	0,5932	COD Eintrag 1525446 [186,187]
Ni <sub>2</sub> MnSn	0,5994	P. Shamberger <i>et al.</i> [188]
Ni <sub>2</sub> MnSb	0,5980	I. Dubenko <i>et al.</i> [157]
Ni <sub>2</sub> MnGa	0,5824	I. Babita <i>et al.</i> [150]
Fe <sub>2</sub> NiSi	0,5664	Programm Topas-64 (Bochum)
Fe <sub>2</sub> NiGa	0,5780	M. Yin <i>et al.</i> [163]
Fe <sub>2</sub> CrSi	0,5633	M. Yin <i>et al.</i> [163]
Fe <sub>2</sub> CrGa	0,5821	R.Y. Umetsu <i>et al.</i> [172]
Co <sub>2</sub> FeSi	0,5649	Programm Topas-64 (Bochum)
Co <sub>2</sub> FeGe	0,5746	Programm Topas-64 (Bochum)

### 8.3 Anhang zur Blindmessung

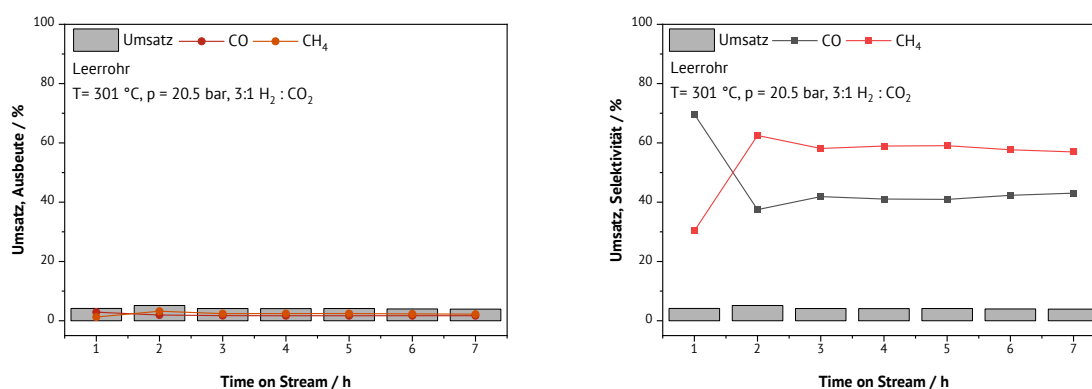


Abbildung 179: Umsatz und Ausbeute sowie Umsatz und Selektivität der 301 °C Leerrohrmessung.

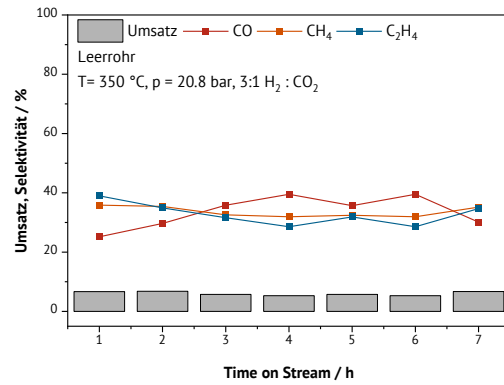
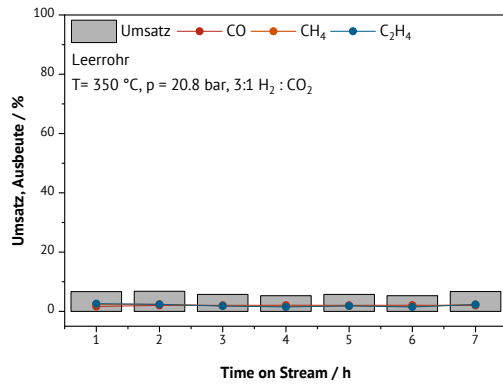


Abbildung 180: Umsatz und Ausbeute sowie Umsatz und Selektivität der 350 °C Leerrohrmessung.

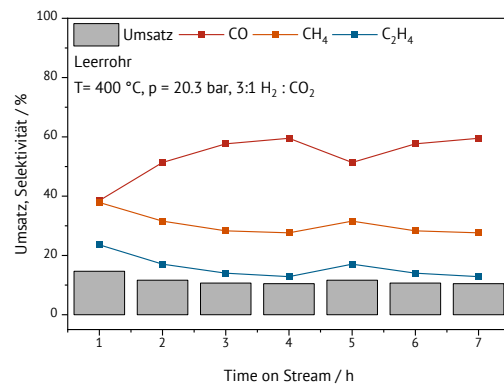
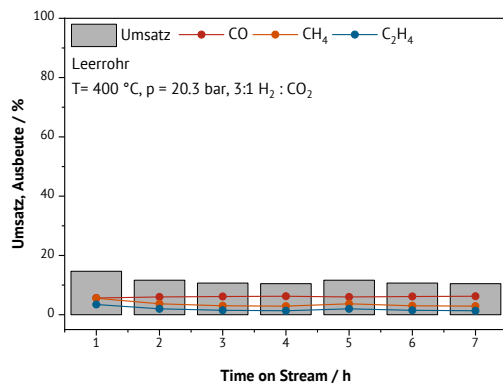


Abbildung 181: Umsatz und Ausbeute sowie Umsatz und Selektivität der 400 °C Leerrohrmessung.

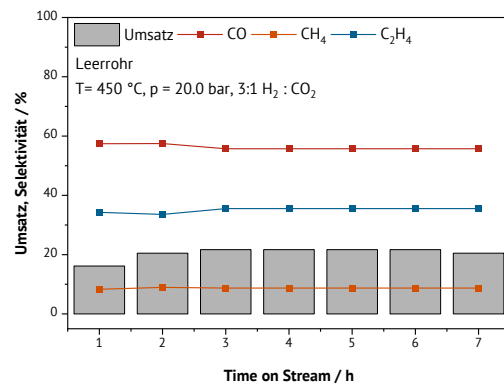
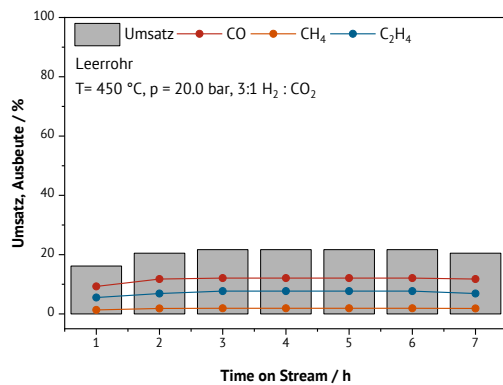


Abbildung 182: Umsatz und Ausbeute sowie Umsatz und Selektivität der 450 °C Leerrohrmessung.

## 8.4 Anhang zu Heusler-Nanopartikel mittels PLAL

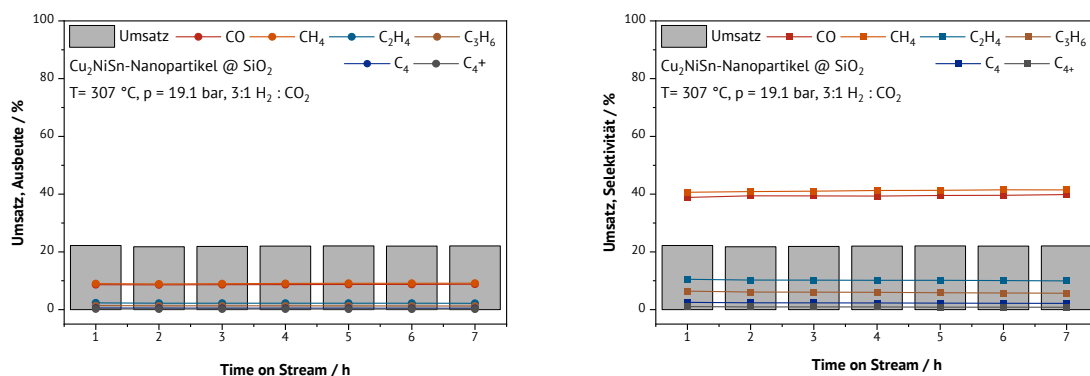


Abbildung 183: Umsatz und Ausbeute sowie Umsatz und Selektivität der 307 °C Messung von  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$ -Nanopartikel auf  $\text{SiO}_2$  Trägermaterial über die Zeit von 7 h bei 19,1 bar in der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung.

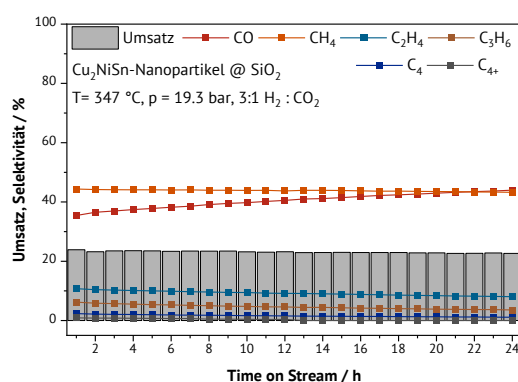


Abbildung 184: Umsatz und Selektivität der Katalyse 7 h bei 347 °C und 19,3 bar Druck mit Heusler Nanopartikel auf  $\text{SiO}_2$ . Hergestellt mittels PLAL auf ein  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$  Heusler-Target.

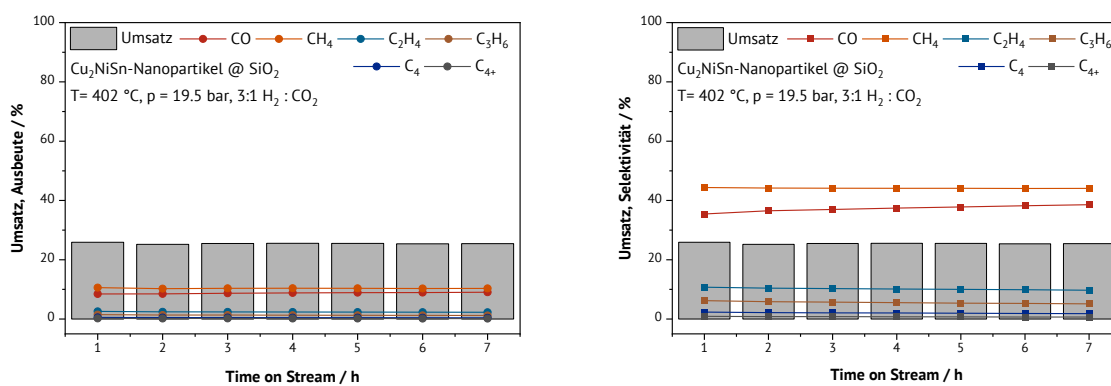


Abbildung 185: Umsatz und Ausbeute sowie Umsatz und Selektivität der Katalyse 7 h bei 402 °C und 19,5 bar Druck mit Heusler Nanopartikel auf  $\text{SiO}_2$ . Hergestellt mittels PLAL auf ein  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$  Heusler-Target.

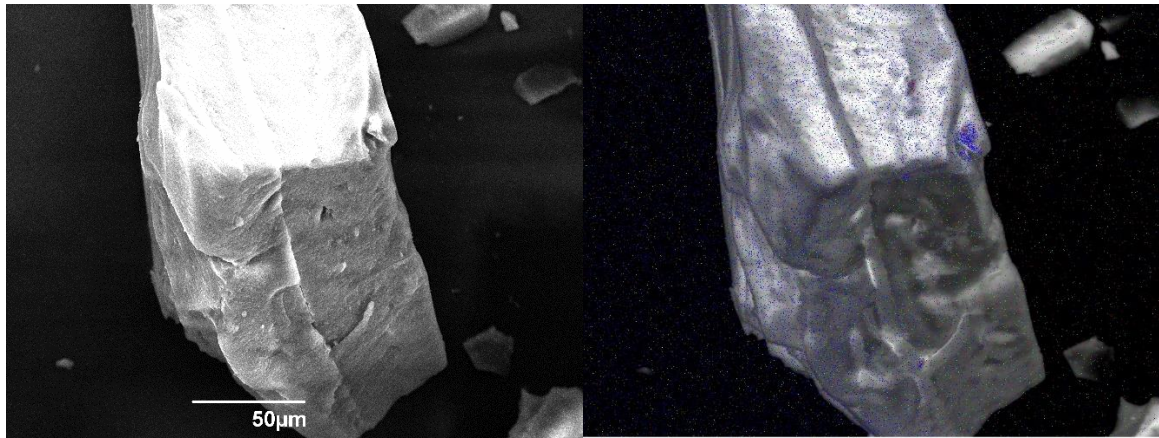


Abbildung 186: Rasterelektronenmikroskop bei 500-facher Vergrößerung (links) und EDX Messung mit Kupfer (rot), Nickel (Grün) und Zinn (blau) der PLAL  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$  Nanopartikel auf  $\text{SiO}_2$  (rechts).

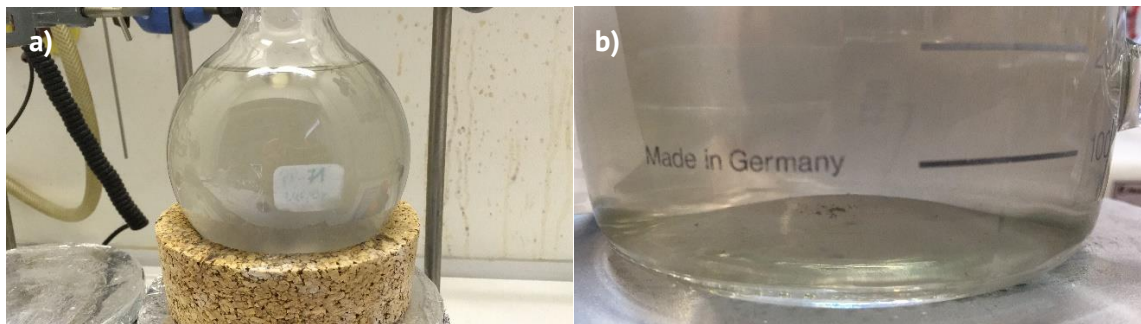


Abbildung 187: a) Laser Nanopartikel kurz nach der Ablation vollkommen kolloidal b) Ausgefallene Laser Nanopartikel kurz vor dem Imprägnieren.

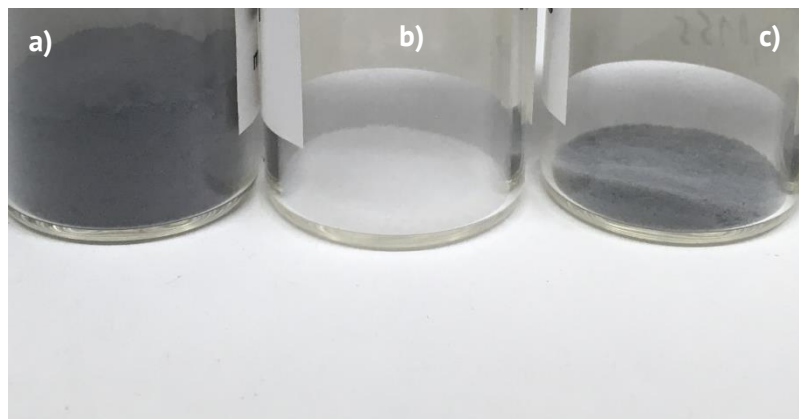


Abbildung 188: a) Material aus dem Co-imprägnier Prozess, b)  $\text{SiO}_2$  (fumed) und c) Nanopartikel imprägniert auf fumed  $\text{SiO}_2$

## 8.5 Anhang zu hergestellte Heusler der Gruppe $\text{Cu}_2\text{YZ}$ und $\text{X}_2\text{CuZ}$



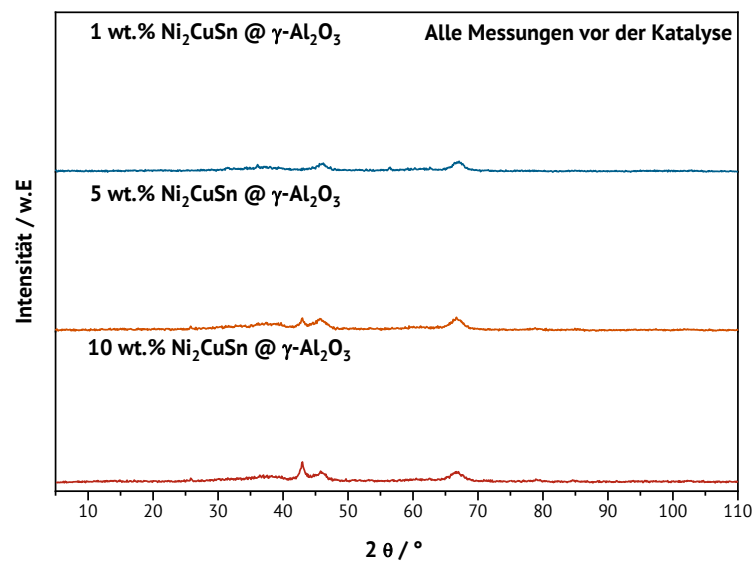


Abbildung 189:  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$  Heusler-Legierung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Trägermaterial mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor der Katalyse.

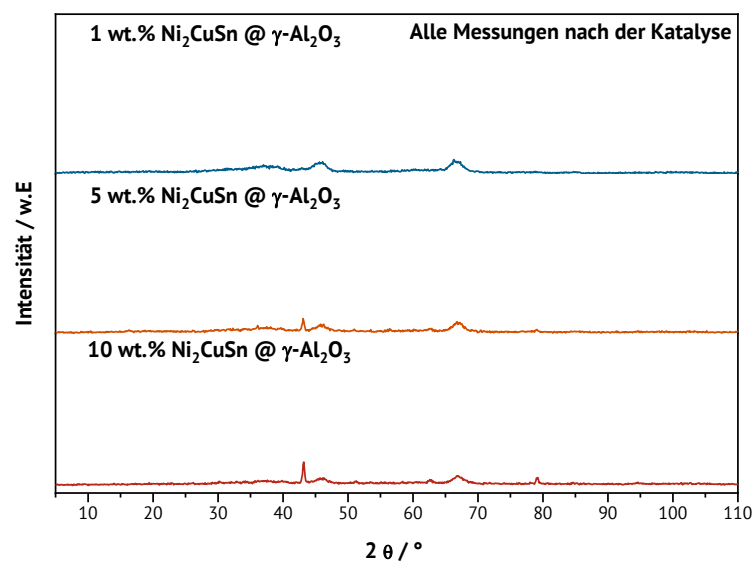


Abbildung 190:  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$  Heusler-Legierung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Trägermaterial mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle nach der Katalyse.

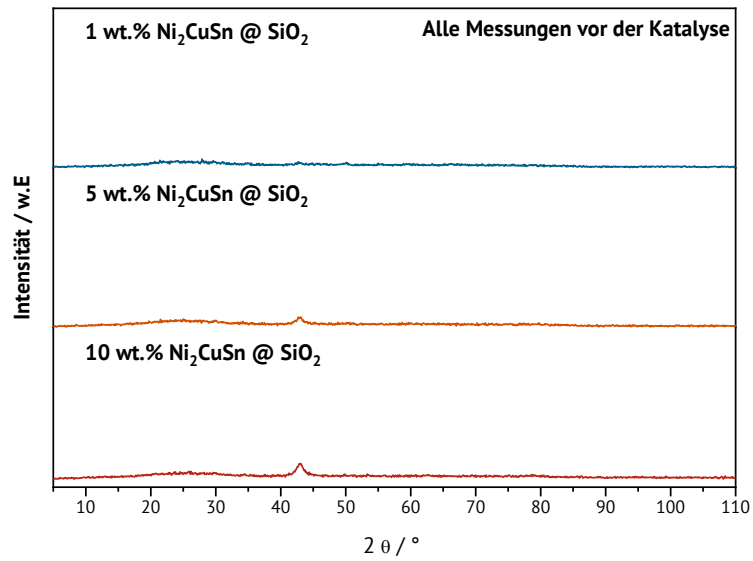


Abbildung 191:  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$  Heusler-Legierung auf  $\text{SiO}_2$  Trägermaterial mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor der Katalyse.

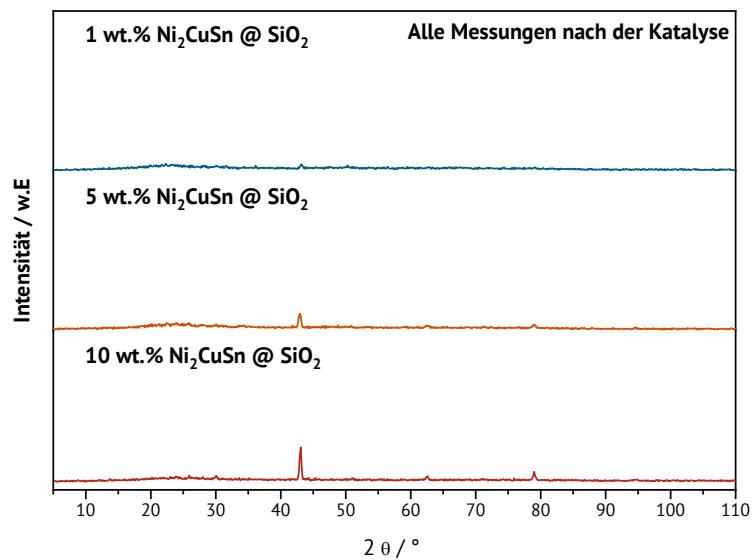


Abbildung 192:  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$  Heusler-Legierung auf  $\text{SiO}_2$  Trägermaterial mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle nach der Katalyse.

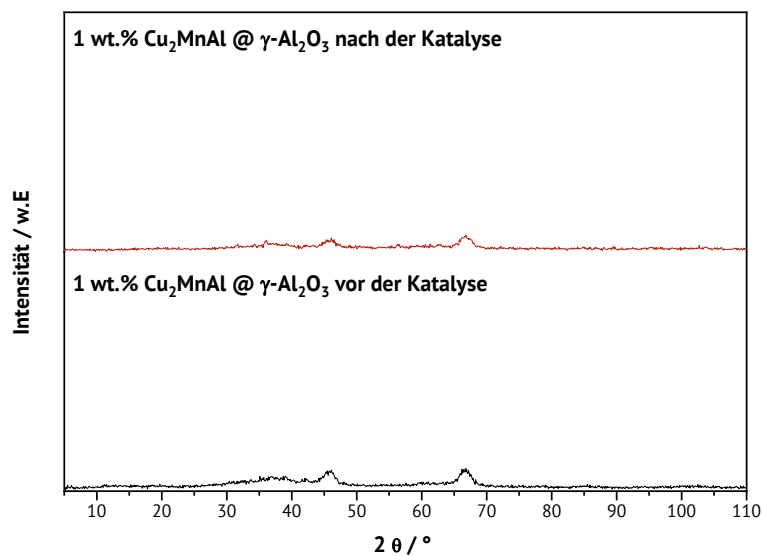


Abbildung 193: Cu<sub>2</sub>MnAl Heusler-Legierung 1 wt.% auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Trägermaterial mittels trockener Beschichtung durch die Kugelmühle vor der Katalyse und danach.

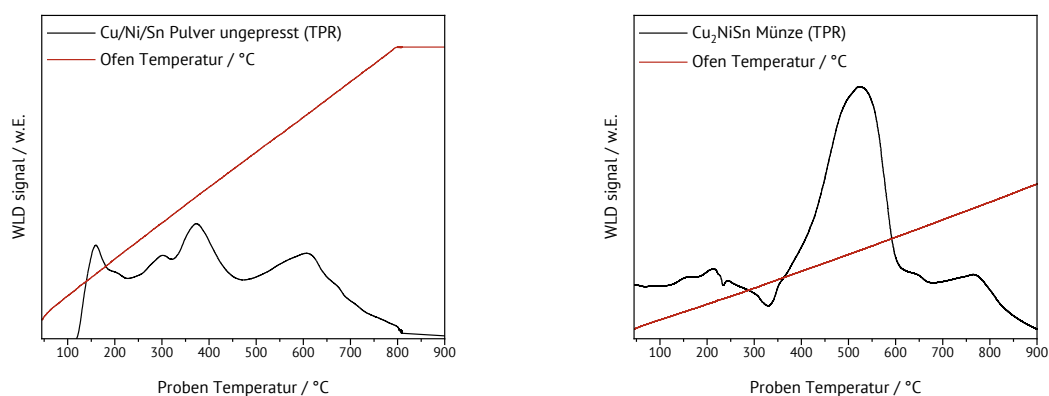


Abbildung 194: Temperaturprogrammierte Reduktion des Cu/Ni/Sn Metallgemisches ungepresst (links) und gepresst für die Herstellung des Cu<sub>2</sub>NiSn (rechts).

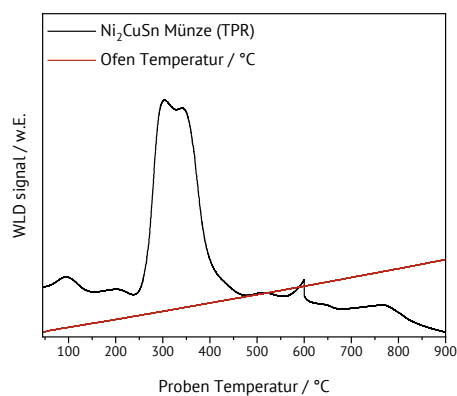


Abbildung 195: Temperaturprogrammierte Reduktion für die Herstellung des Ni<sub>2</sub>CuSn.

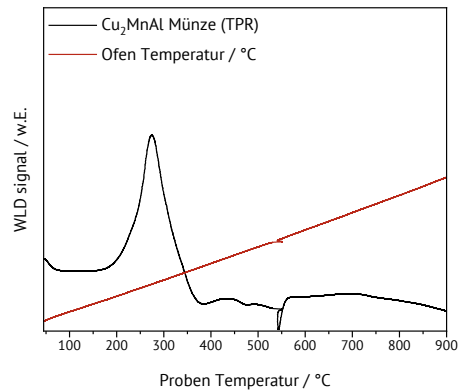


Abbildung 196: Temperaturprogrammierte Reduktion für die Herstellung des  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ .

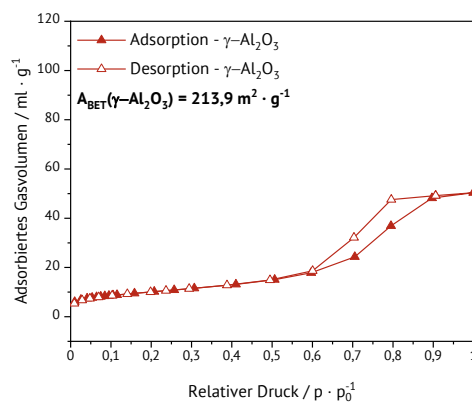


Abbildung 197: Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mittels Stickstoff-Physisorption.

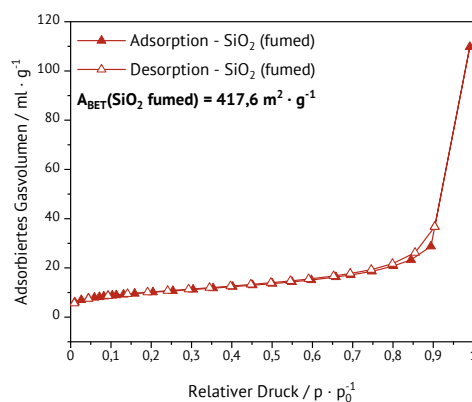


Abbildung 198: Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von  $\text{SiO}_2$  mittels Stickstoff-Physisorption.

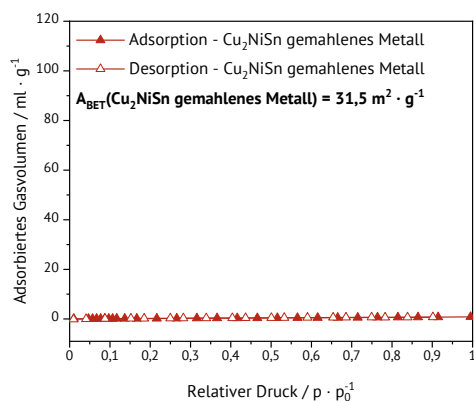


Abbildung 199: Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung der gemahlene metallischen  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$  Heusler-Münzen mittels Stickstoff-Physisorption.

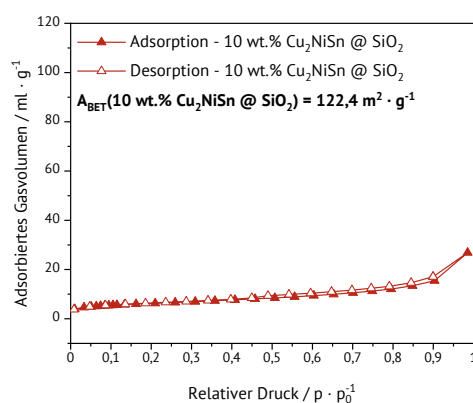
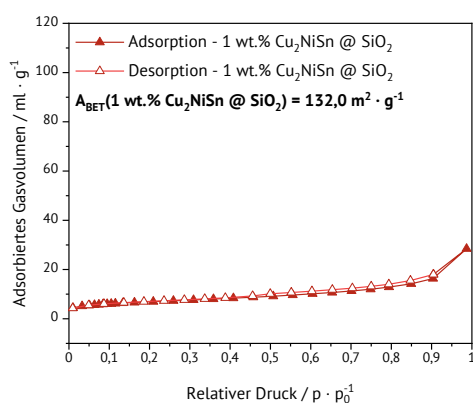


Abbildung 200: Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von 1 wt. % und 10 wt. %  $\text{Cu}_2\text{NiSn}$  auf  $\text{SiO}_2$  mittels Stickstoff-Physisorption.

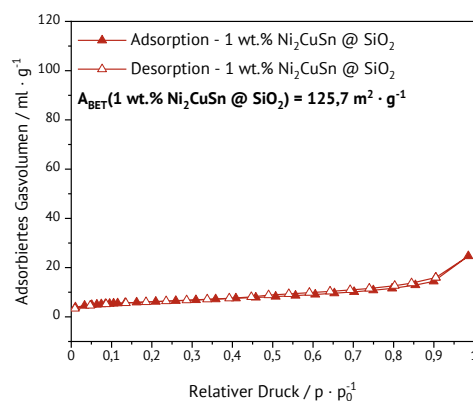
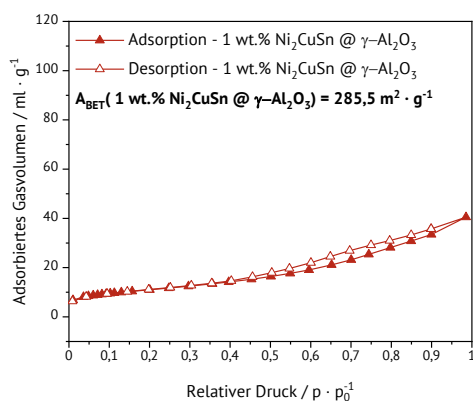


Abbildung 201: Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von 1 wt. %  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.

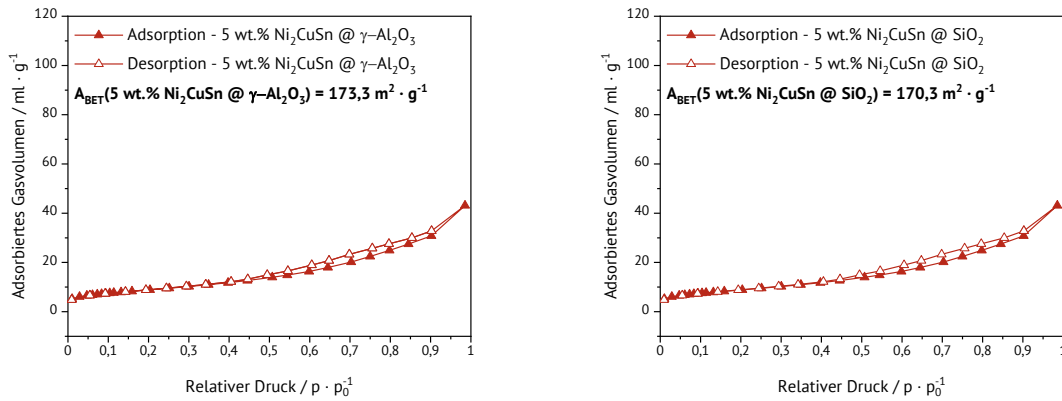


Abbildung 202: Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von 5 wt. %  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  Trägermaterial mittels Stickstoff-Physorption.

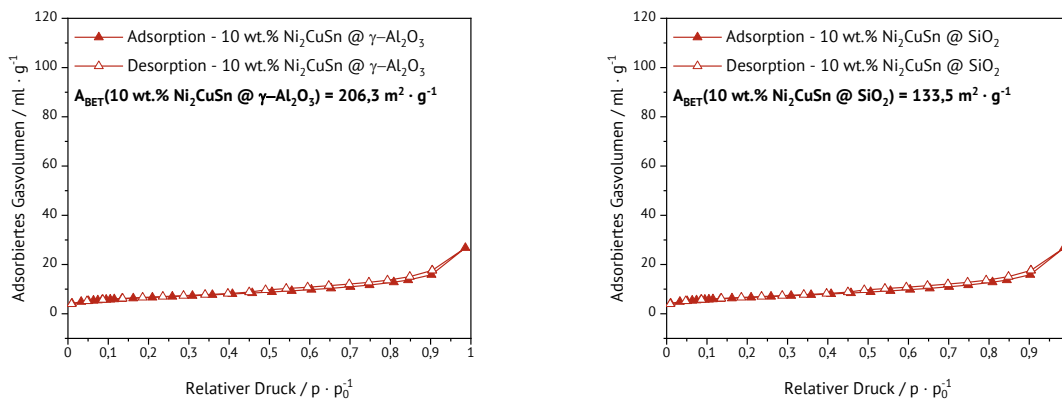


Abbildung 203: Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von 1 wt. %  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  Trägermaterial mittels Stickstoff-Physorption.

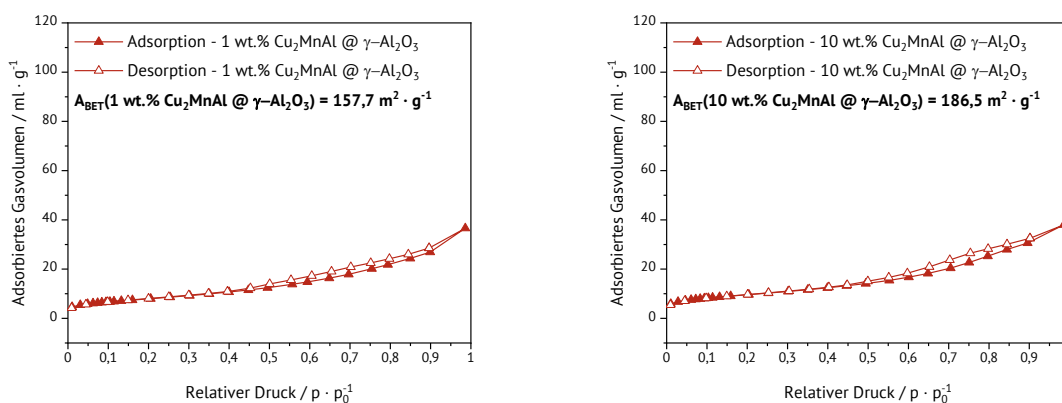


Abbildung 204: Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von 1 wt. % und 10 wt. %  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Trägermaterial mittels Stickstoff-Physorption.

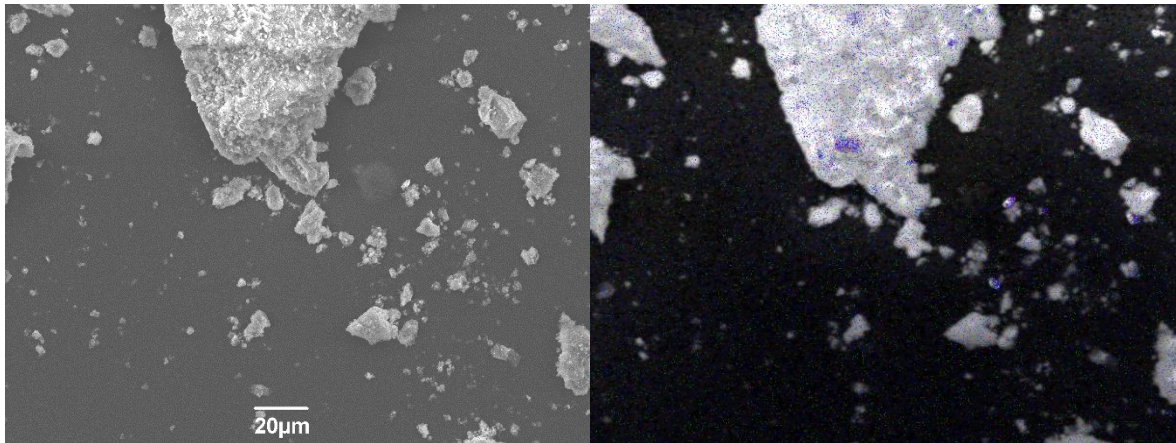


Abbildung 205: Rasterelektronenmikroskop bei 600-fache Vergrößerung (links) und EDX mit Kupfer (rot), Nickel (blau) und Zinn (Grün) der 10 wt.% Cu<sub>2</sub>NiSn @ SiO<sub>2</sub> Probe (rechts).

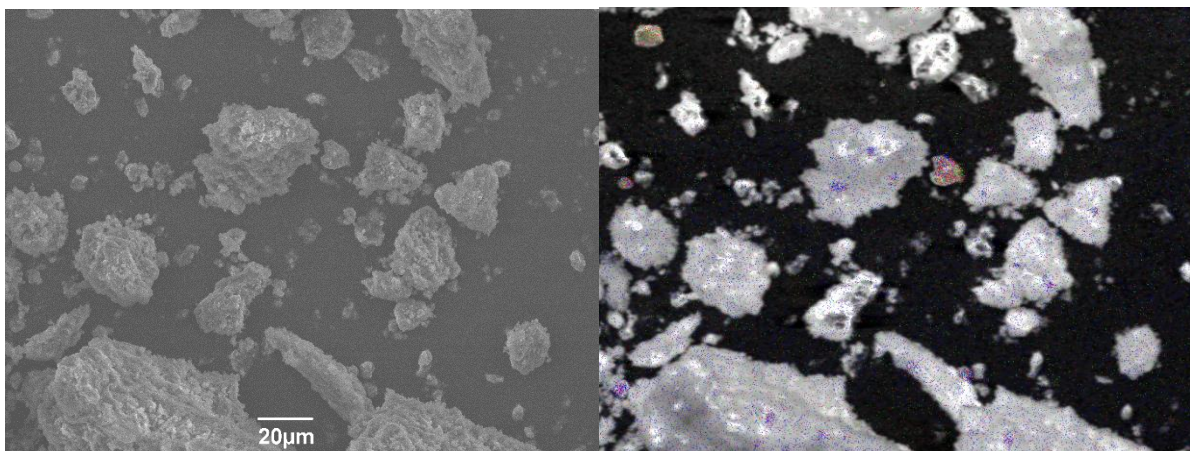


Abbildung 206: Rasterelektronenmikroskop bei 600-fache Vergrößerung (links) und EDX mit Nickel (rot), Kupfer (grün) und Zinn (blau) der 10 wt.% Ni<sub>2</sub>CuSn @ SiO<sub>2</sub> Probe (rechts).

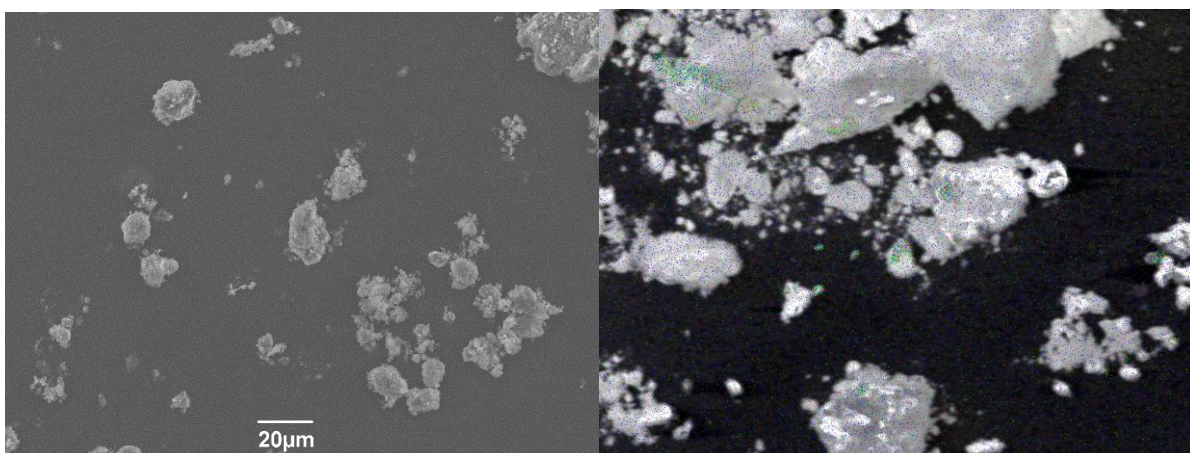


Abbildung 207: Rasterelektronenmikroskop bei 600-fache Vergrößerung (links) und EDX mit Nickel (rot), Kupfer (grün) und Zinn (blau) der 10 wt.% Ni<sub>2</sub>CuSn @ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Probe (rechts).



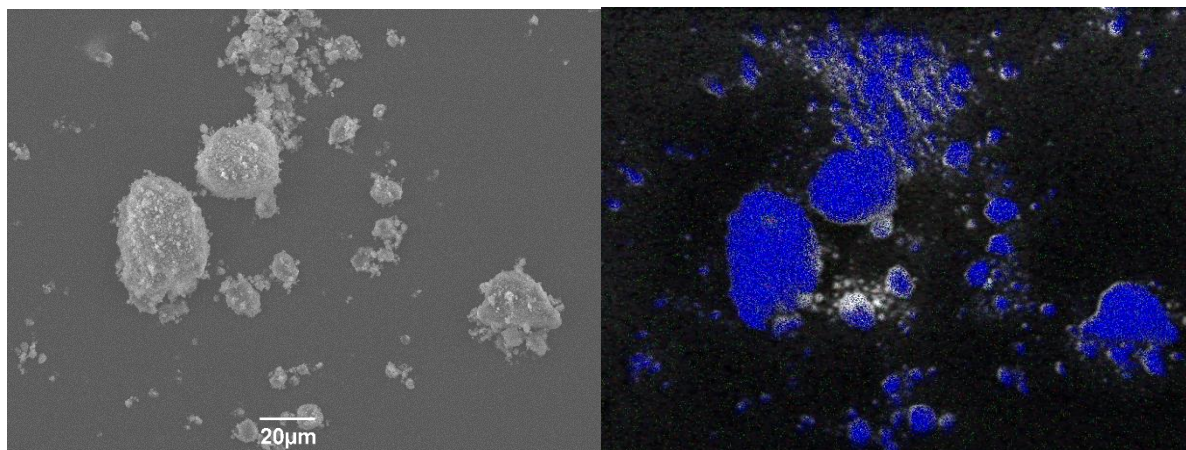


Abbildung 208: Rasterelektronenmikroskop bei 600-facher Vergrößerung (links) und EDX mit Kupfer (rot), Mangan (grün) und Aluminium (blau) der 10 wt.%  $\text{Cu}_2\text{MnAl} @ \text{Al}_2\text{O}_3$  Probe (rechts).

### 8.5.1 Anhang Katalyse mit den Heuslern der Gruppe $\text{Cu}_2\text{YZ}$ und $\text{X}_2\text{CuZ}$

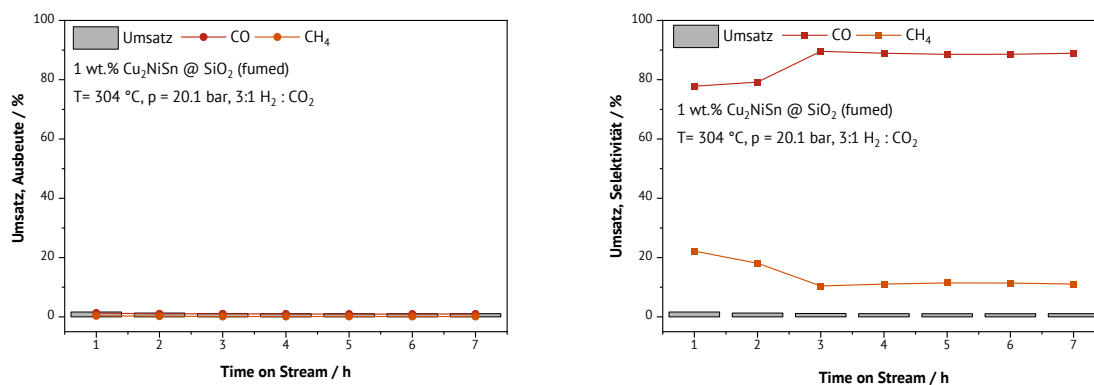


Abbildung 209: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt.%  $\text{Cu}_2\text{NiSn} @ \text{SiO}_2$  Katalysators bei  $300^\circ\text{C}$ .

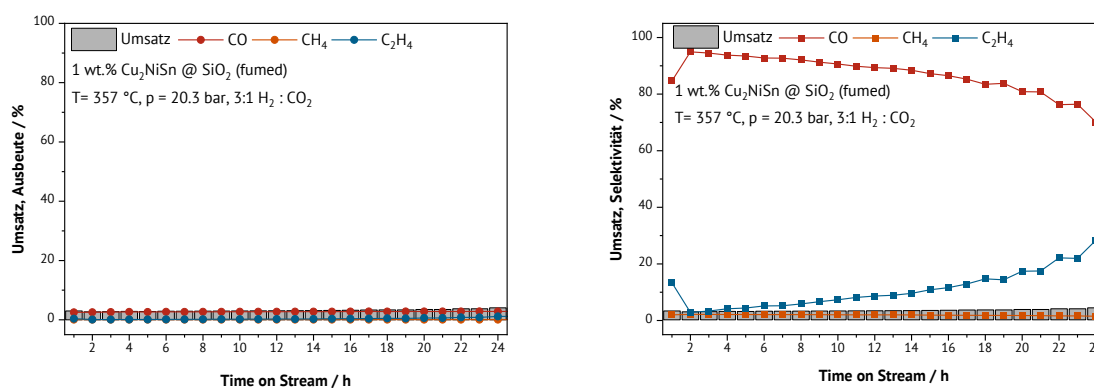


Abbildung 210: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1wt.%  $\text{Cu}_2\text{NiSn} @ \text{SiO}_2$  Katalysators bei  $350^\circ\text{C}$ .



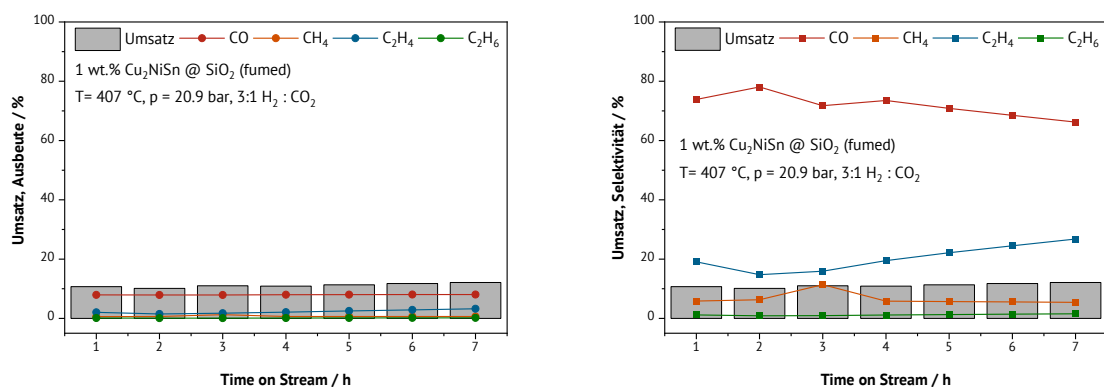


Abbildung 211: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Cu<sub>2</sub>NiSn@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 400 °C.

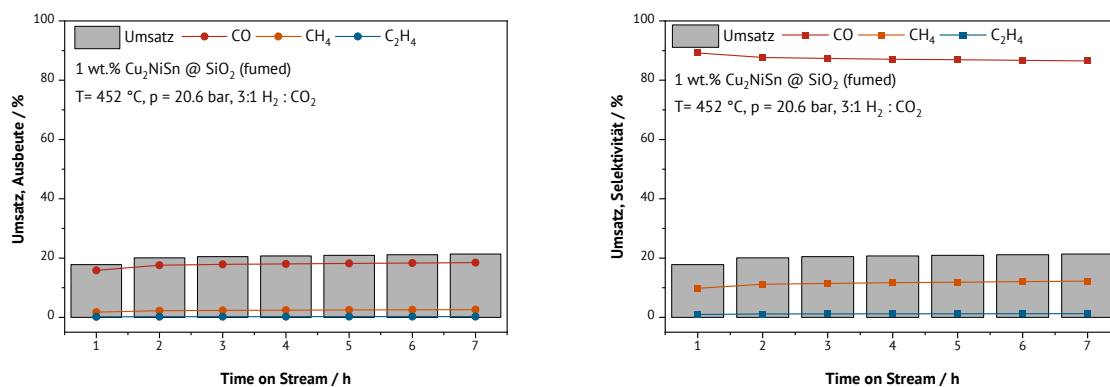


Abbildung 212: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Cu<sub>2</sub>NiSn@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 450 °C.

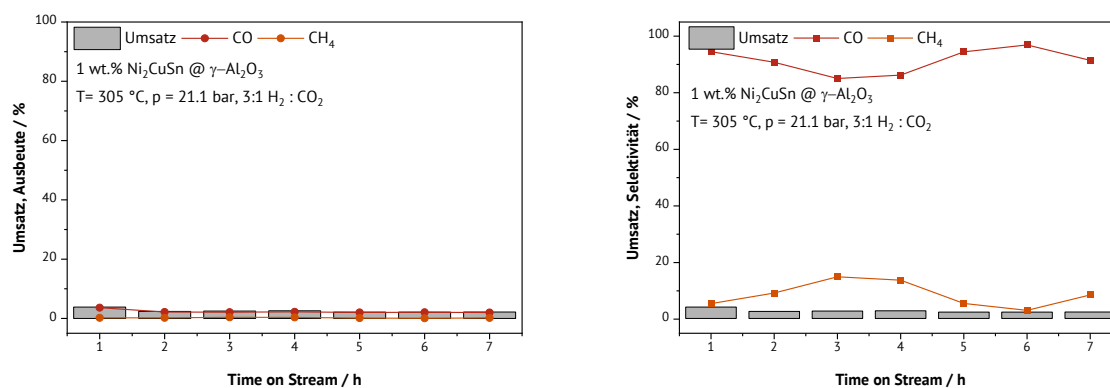


Abbildung 213: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Ni<sub>2</sub>CuSn@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 300 °C.

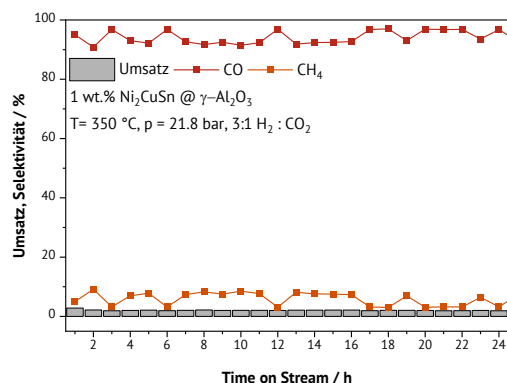
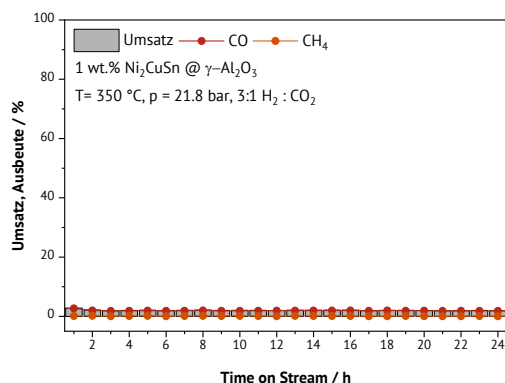


Abbildung 214: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt %  $\text{Ni}_2\text{CuSn}@\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei 350 °C.

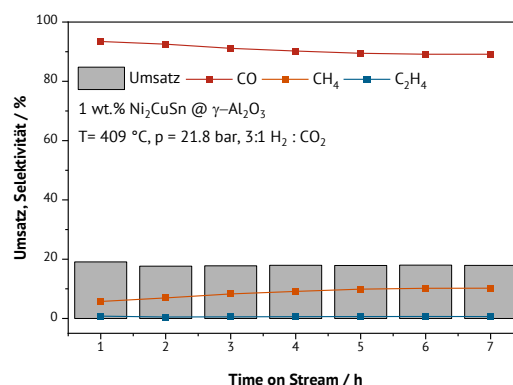
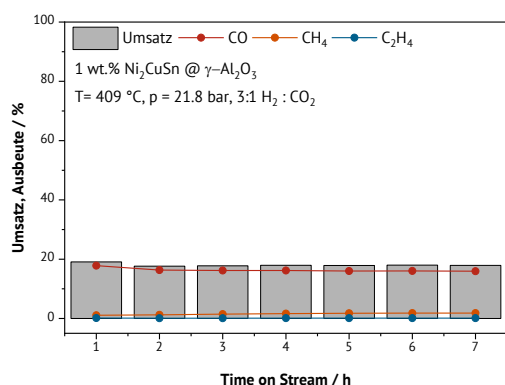


Abbildung 215: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt %  $\text{Ni}_2\text{CuSn}@\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei 409 °C.

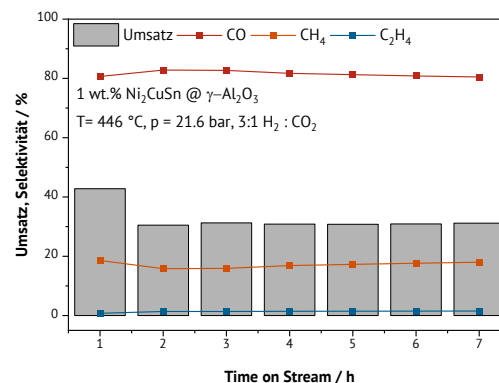
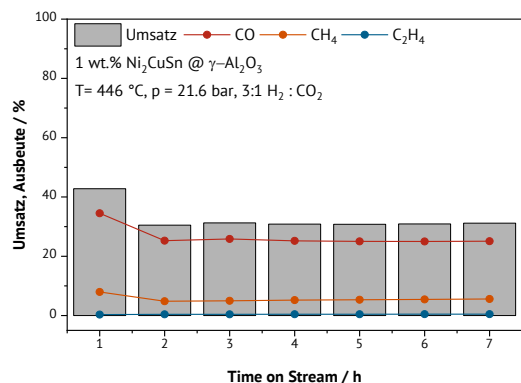


Abbildung 216: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt %  $\text{Ni}_2\text{CuSn}@\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei 450 °C.

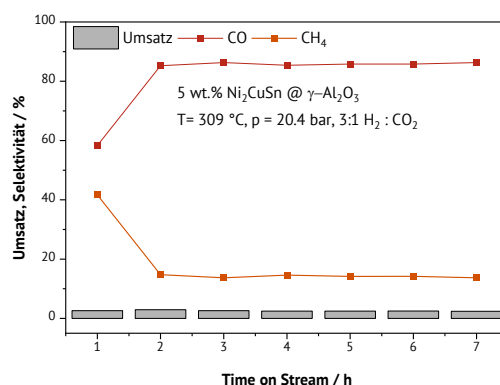
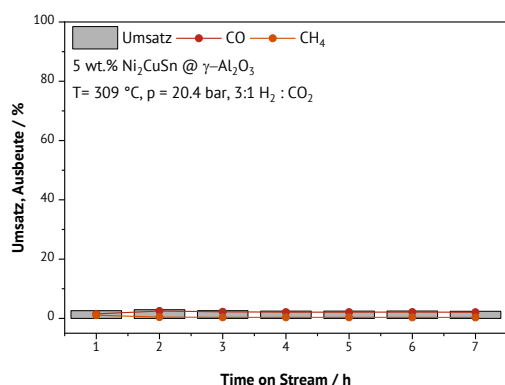


Abbildung 217: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni<sub>2</sub>CuSn@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 300 °C.

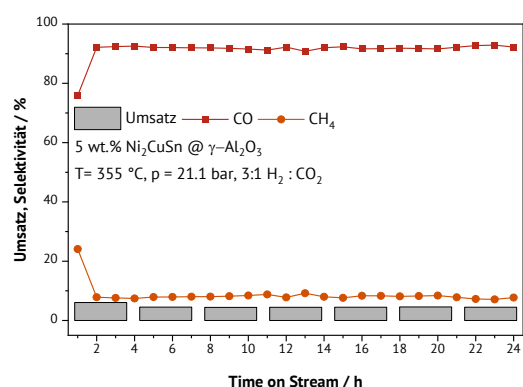
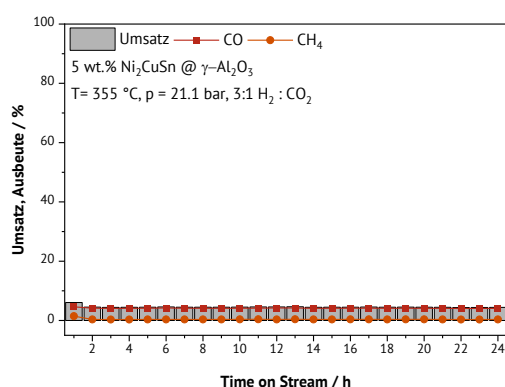


Abbildung 218: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni<sub>2</sub>CuSn@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 350 °C.

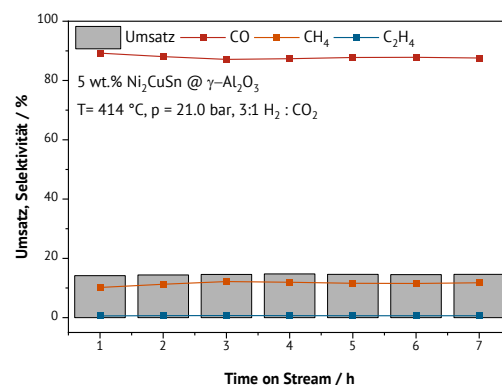
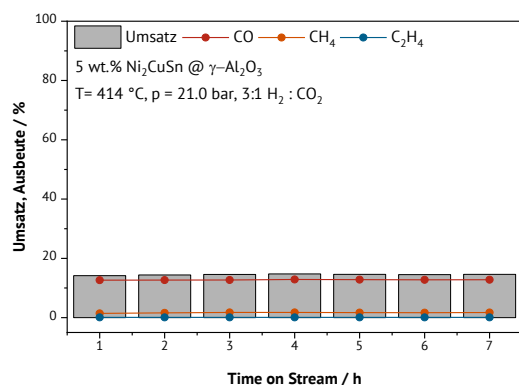


Abbildung 219: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni<sub>2</sub>CuSn@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 400 °C.

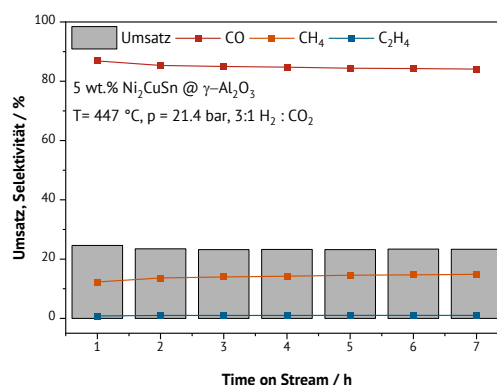
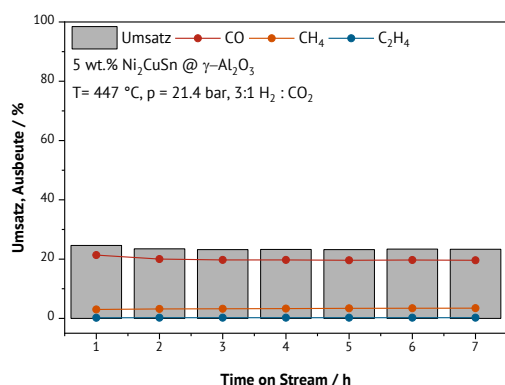


Abbildung 220: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt %  $\text{Ni}_2\text{CuSn}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei  $450^\circ\text{C}$ .

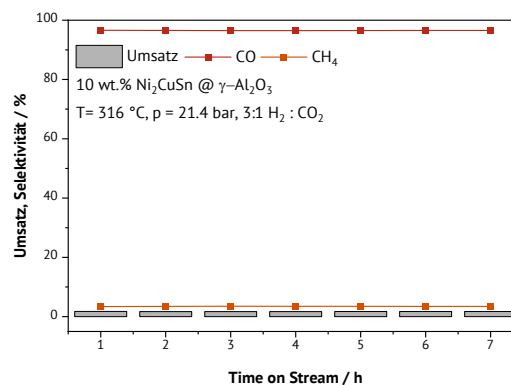
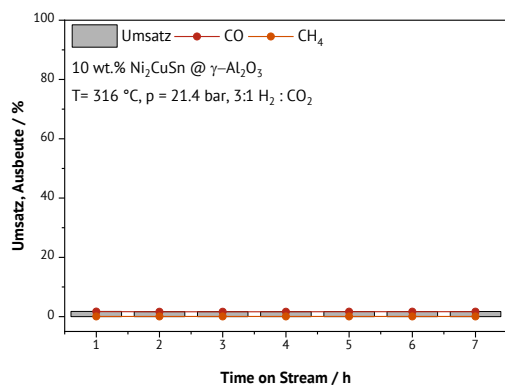


Abbildung 221: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt %  $\text{Ni}_2\text{CuSn}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei  $300^\circ\text{C}$ .

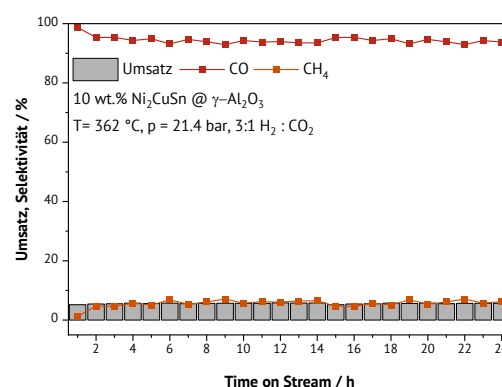
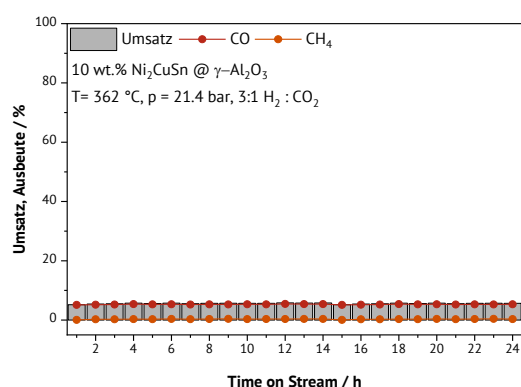


Abbildung 222: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt %  $\text{Ni}_2\text{CuSn}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei  $350^\circ\text{C}$ .

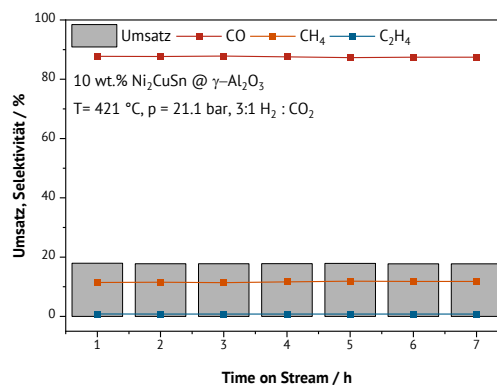
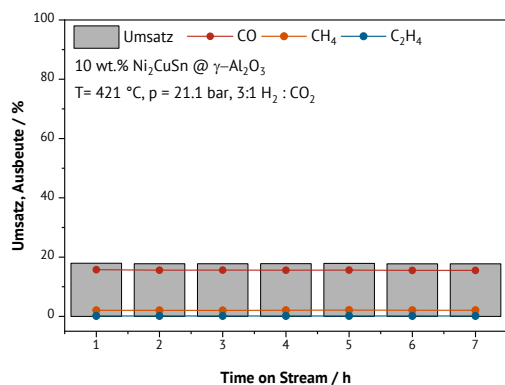


Abbildung 223: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt %  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei 400 °C.

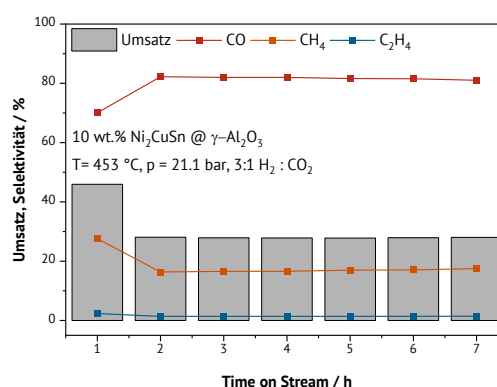
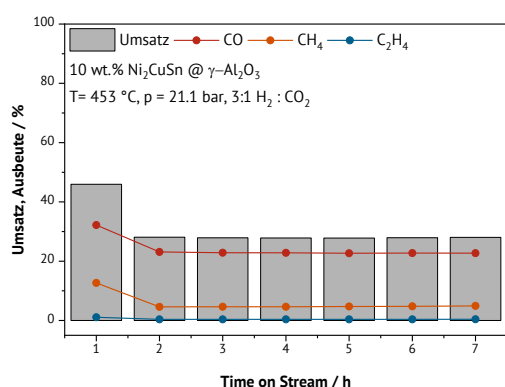


Abbildung 224: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt %  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei 450 °C.

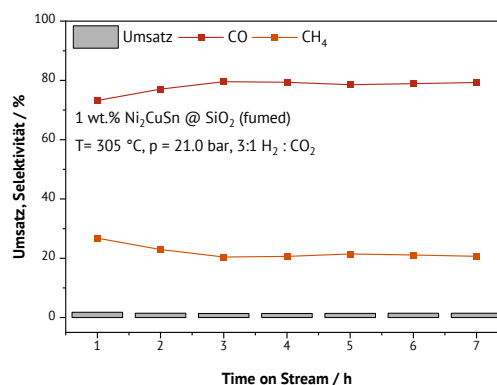
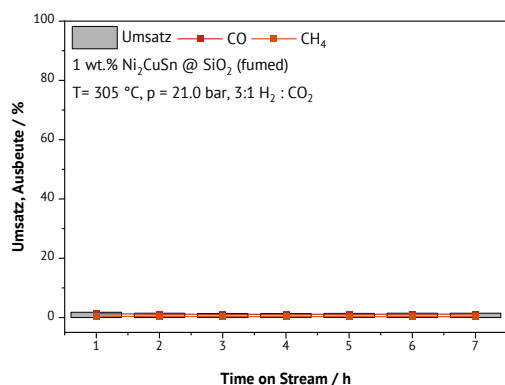


Abbildung 225: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt %  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$ @ $\text{SiO}_2$  Katalysators bei 300 °C.

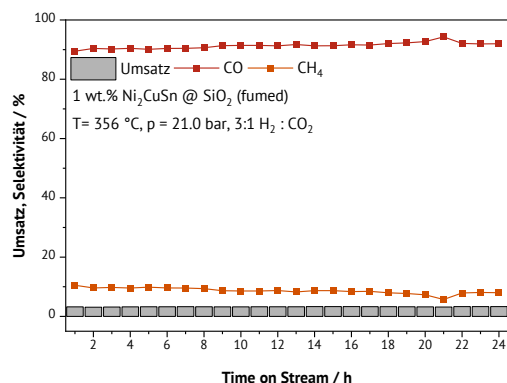
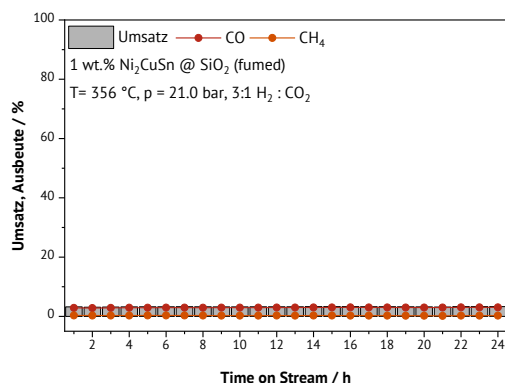


Abbildung 226: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Ni<sub>2</sub>CuSn@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 350 °C.

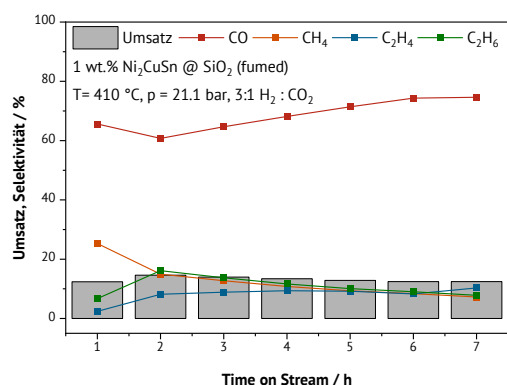
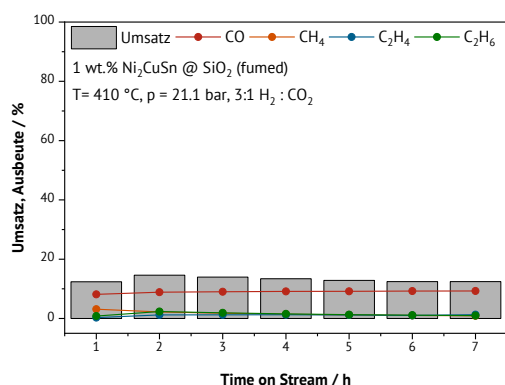


Abbildung 227: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Ni<sub>2</sub>CuSn@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 400 °C.

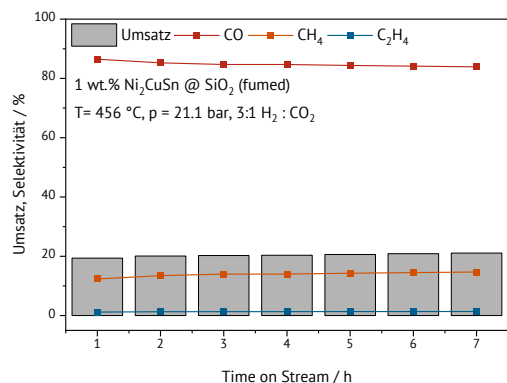
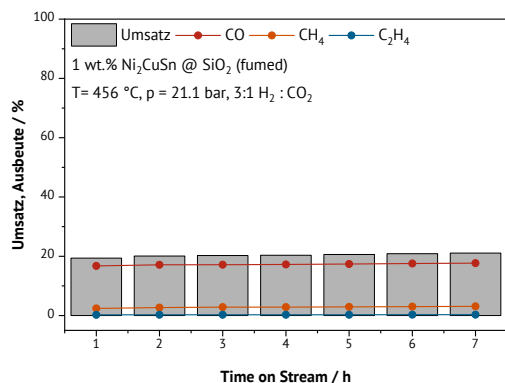


Abbildung 228: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Ni<sub>2</sub>CuSn@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 450 °C.

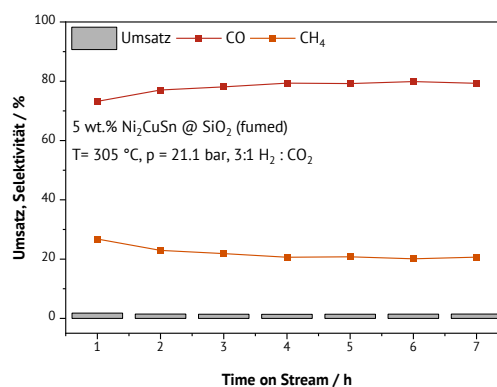
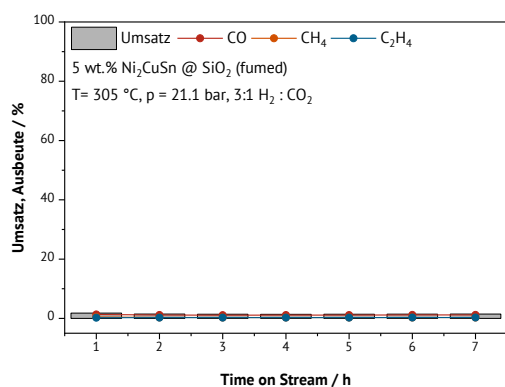


Abbildung 229: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni<sub>2</sub>CuSn@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 300 °C.

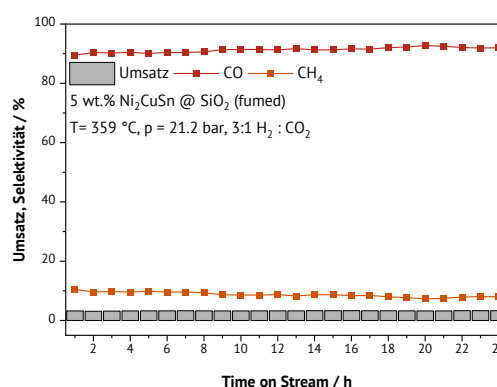
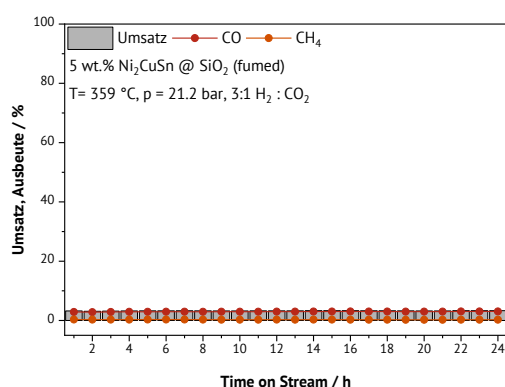


Abbildung 230: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni<sub>2</sub>CuSn@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 350 °C.

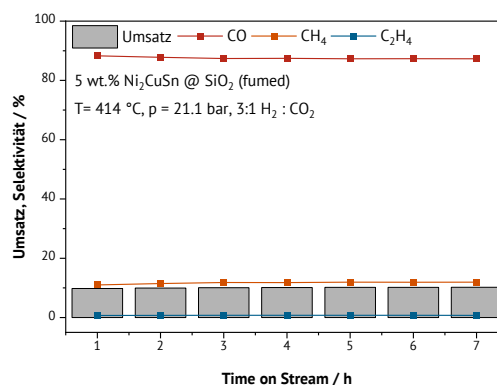
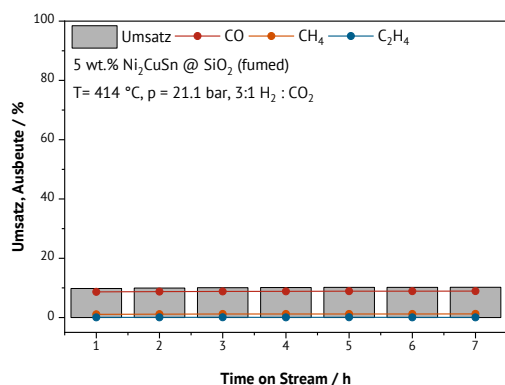


Abbildung 231: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni<sub>2</sub>CuSn@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 400 °C.

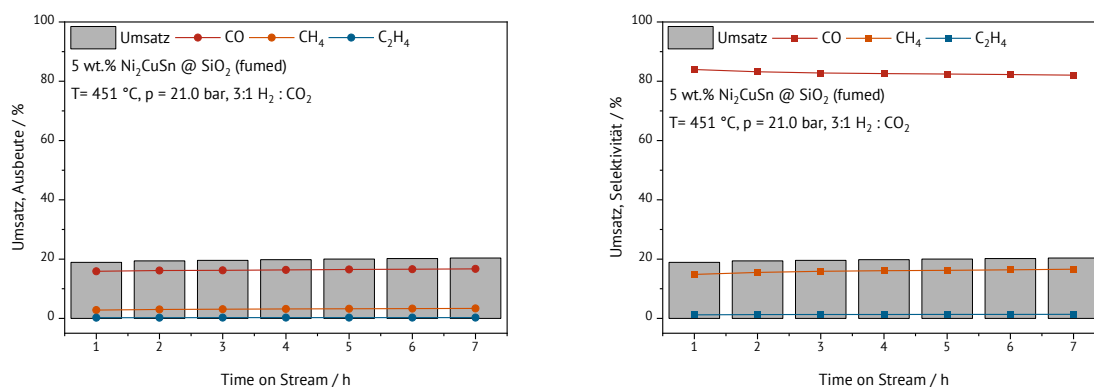


Abbildung 232: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni<sub>2</sub>CuSn@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 450 °C.

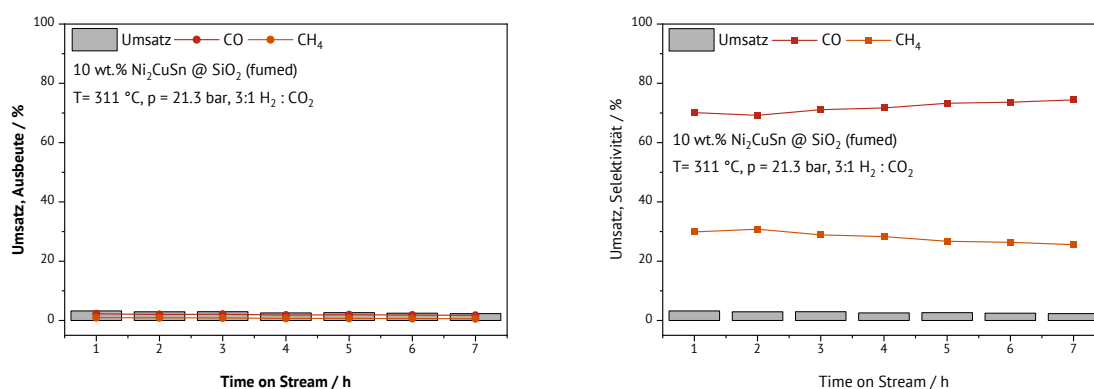


Abbildung 233: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Ni<sub>2</sub>CuSn@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 300 °C.

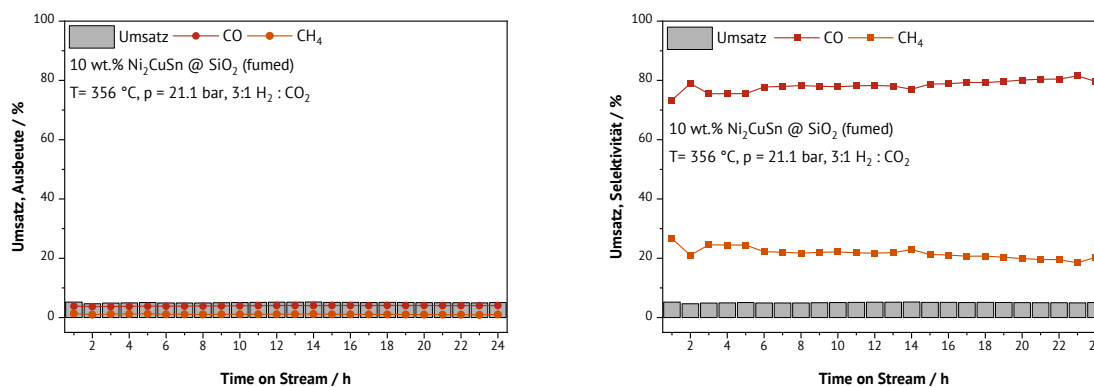


Abbildung 234: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Ni<sub>2</sub>CuSn@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 350 °C.



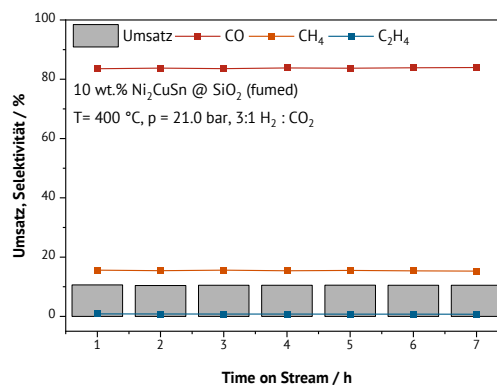
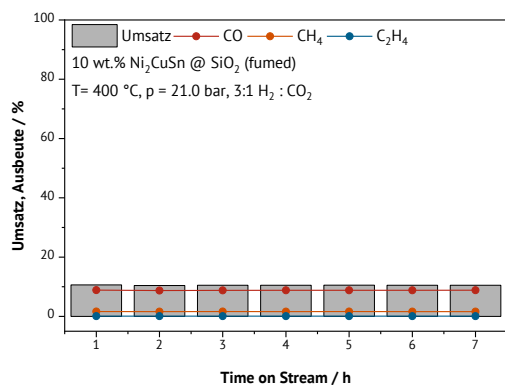


Abbildung 235: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt %  $\text{Ni}_2\text{CuSn}@ \text{SiO}_2$  Katalysators bei  $400^\circ\text{C}$ .

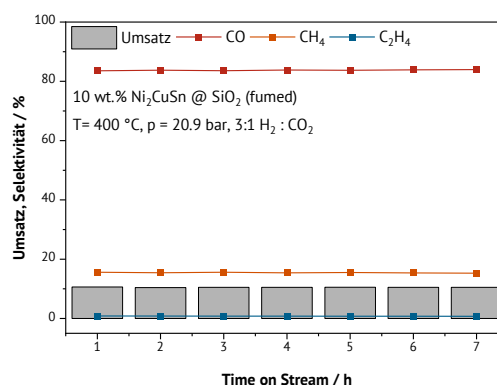
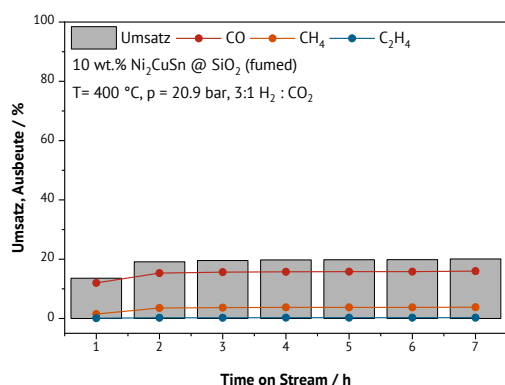


Abbildung 236: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt %  $\text{Ni}_2\text{CuSn}@ \text{SiO}_2$  Katalysators bei  $450^\circ\text{C}$ .

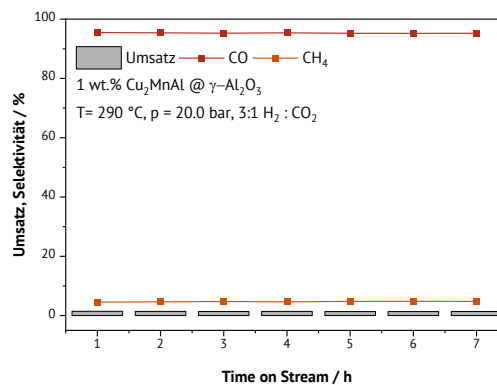
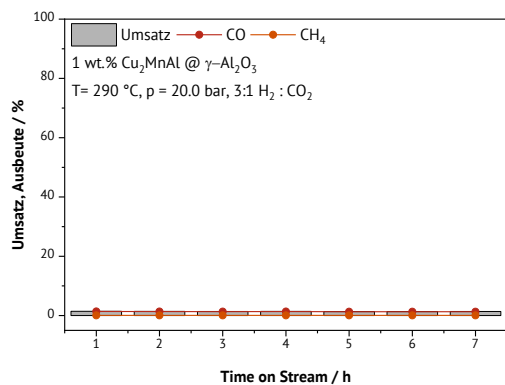


Abbildung 237: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt %  $\text{Cu}_2\text{MnAl}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei  $300^\circ\text{C}$ .

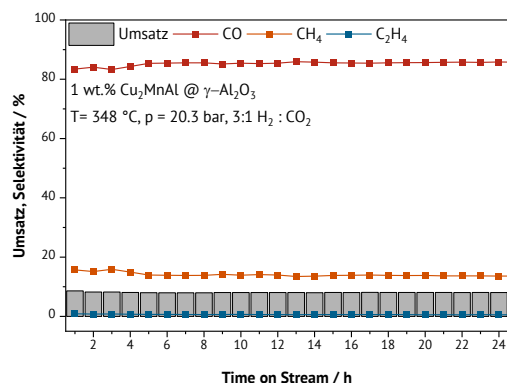
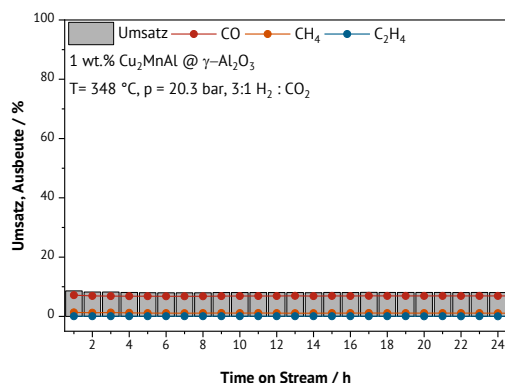


Abbildung 238: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Cu<sub>2</sub>MnAl@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 350 °C.

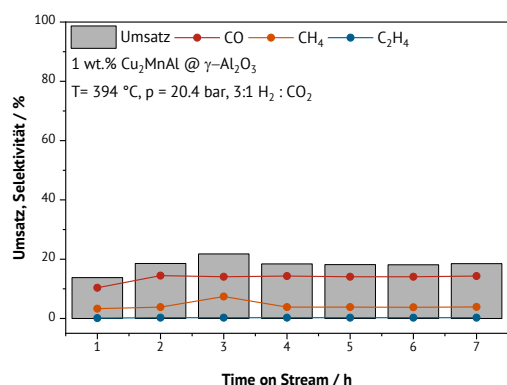
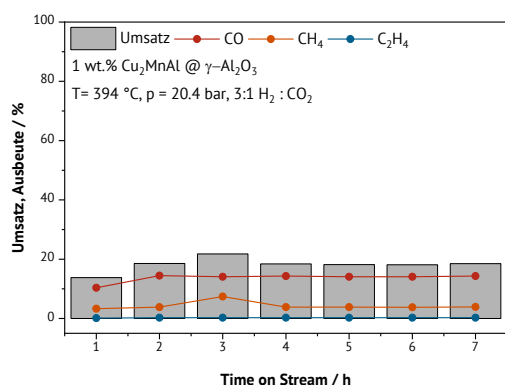


Abbildung 239: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Cu<sub>2</sub>MnAl@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 400 °C.

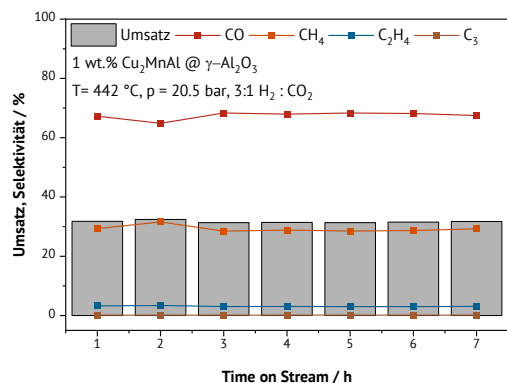
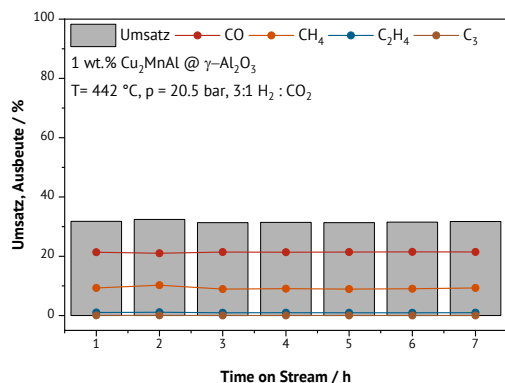


Abbildung 240: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Cu<sub>2</sub>MnAl@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 450 °C.

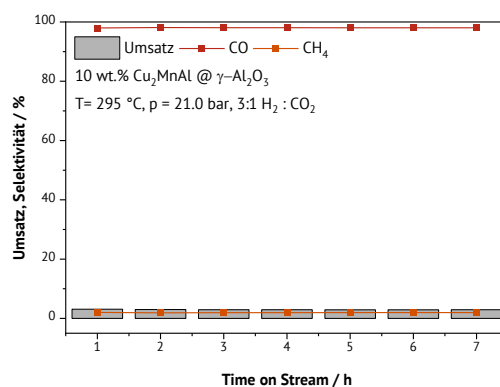
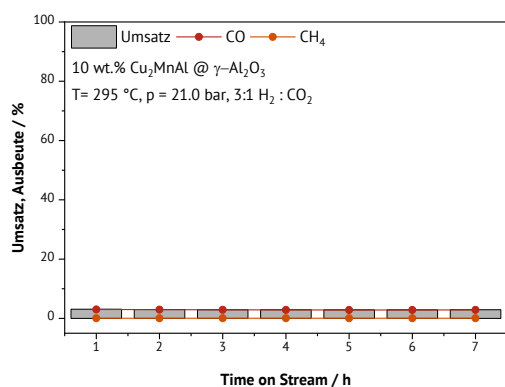


Abbildung 241: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Cu<sub>2</sub>MnAl@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 300 °C.

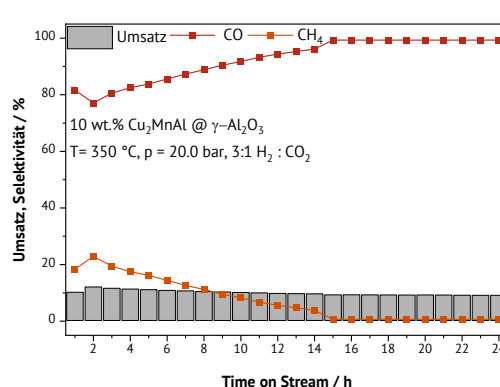
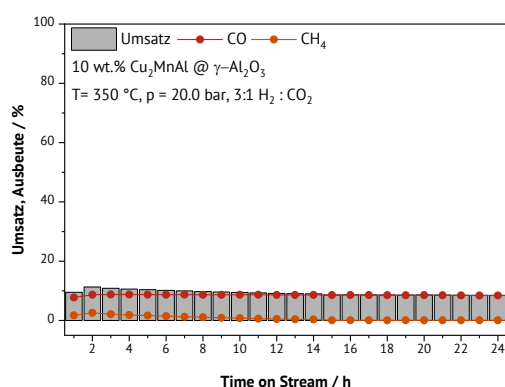


Abbildung 242: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Cu<sub>2</sub>MnAl@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 350 °C.

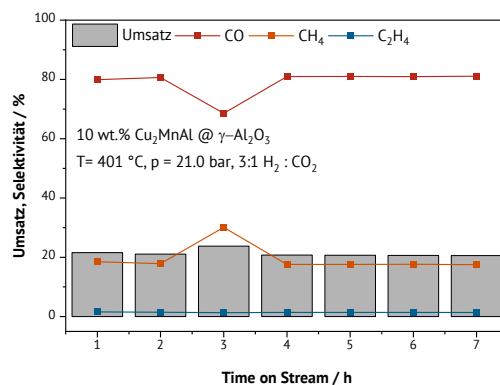
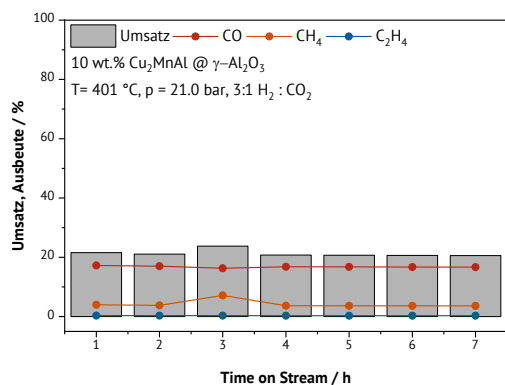


Abbildung 243: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Cu<sub>2</sub>MnAl@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 400 °C.

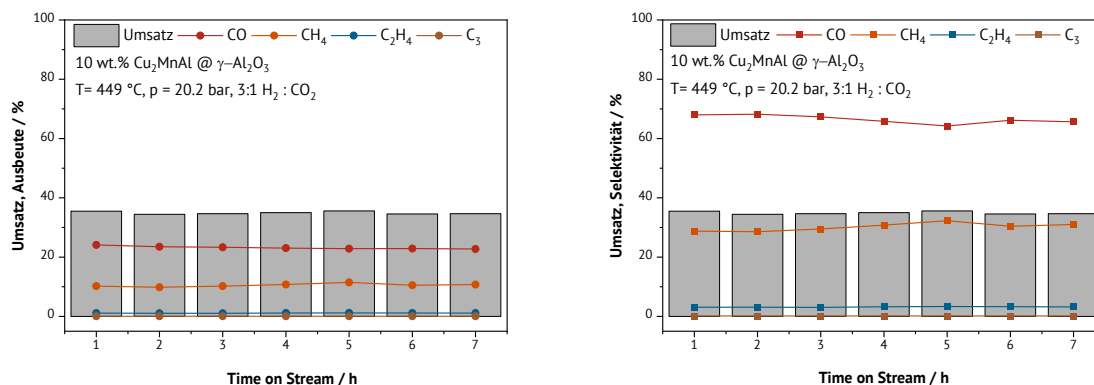


Abbildung 244: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Cu<sub>2</sub>MnAl@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 450 °C.

## 8.6 Anhang Herstellung von Heuslern der Gruppe Ni<sub>2</sub>YZ

### Ni<sub>2</sub>MnGa

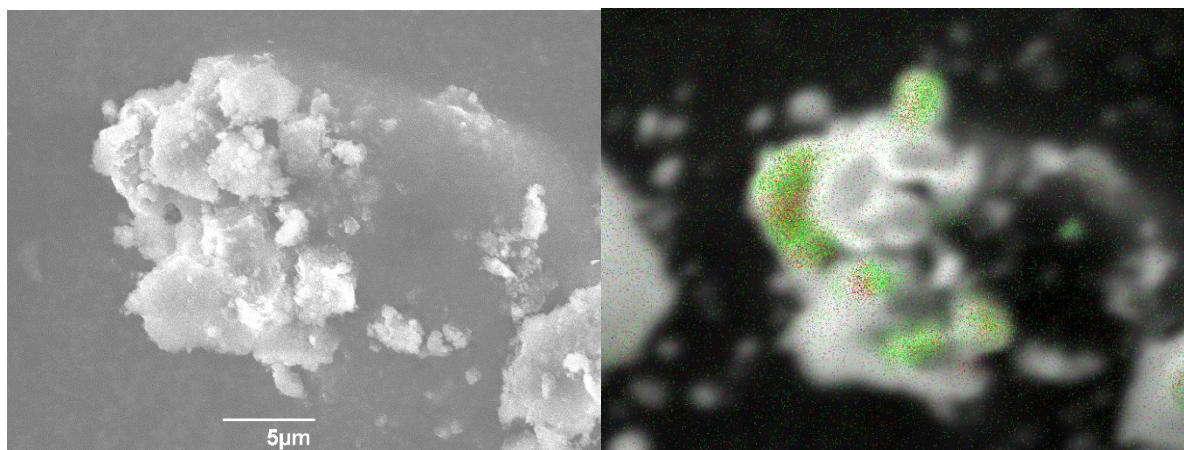


Abbildung 245: Rasterelektronenmikroskop bei 4000-facher Vergrößerung (links) und EDX mit Nickel (rot), Mangan (grün) und Gallium (blau) der 10 wt % Cu<sub>2</sub>MnAl@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Probe (rechts).

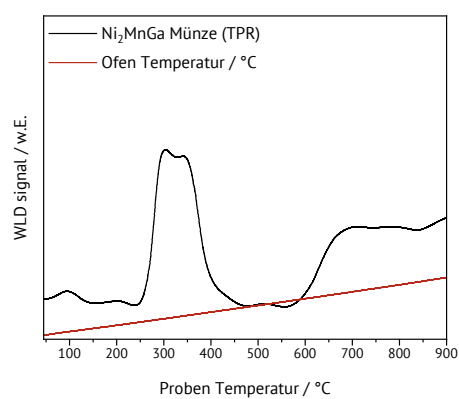
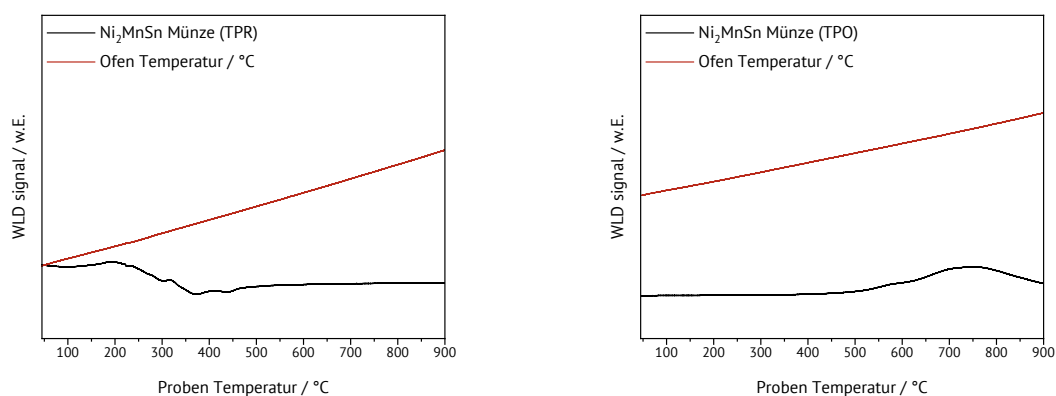
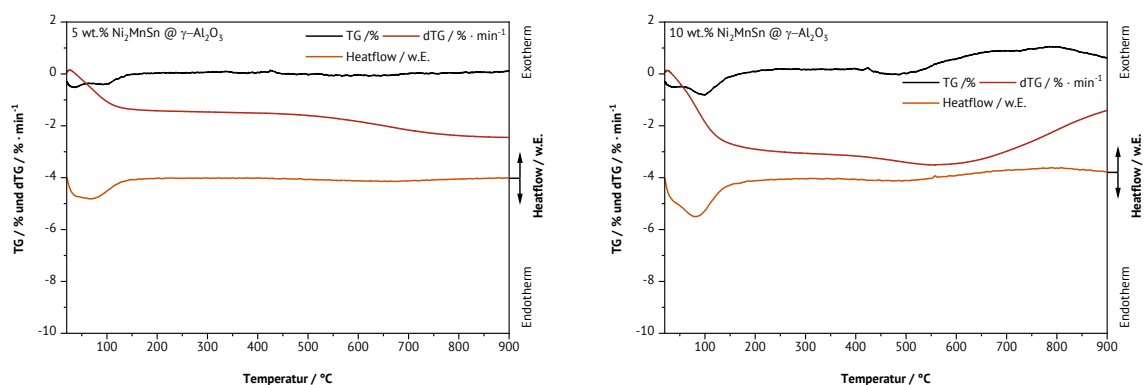
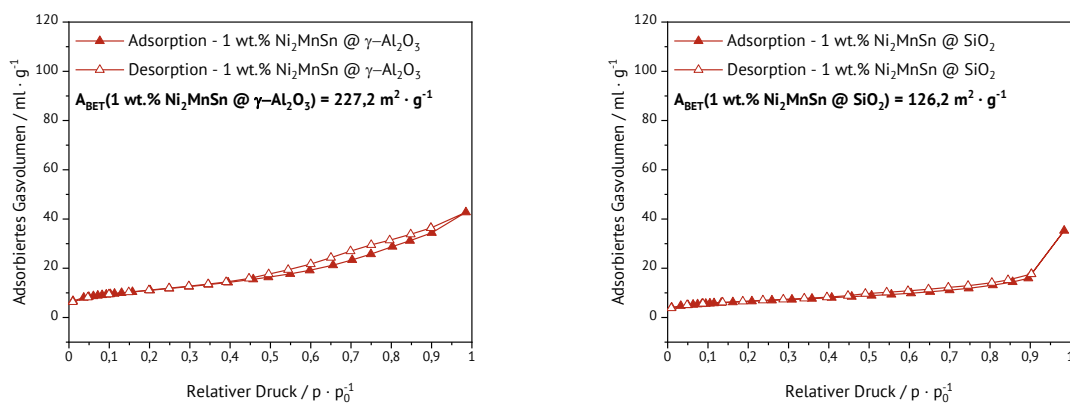


Abbildung 246: Temperaturprogrammierte Reduktion für die Herstellung des  $\text{Ni}_2\text{CuSn}$ . **$\text{Ni}_2\text{MnSn}$** Abbildung 247: Temperaturprogrammierte Reduktion für die Herstellung des  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$  (links) und anschließende temperaturprogrammierte Reduktion für die Herstellung des  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$ .Abbildung 248: Thermogravimetrische Untersuchung nach TGA-DTA von 5 wt.%  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$  und 10 wt.%  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$ .Abbildung 249: Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von 1 wt. %  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.

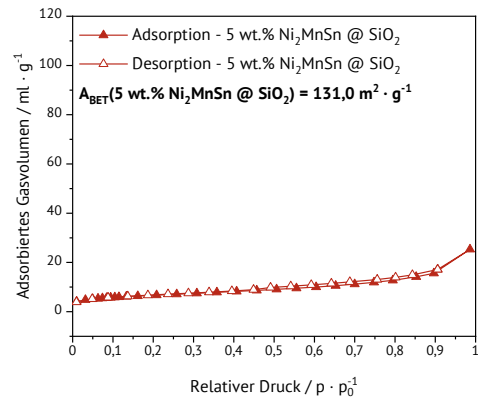
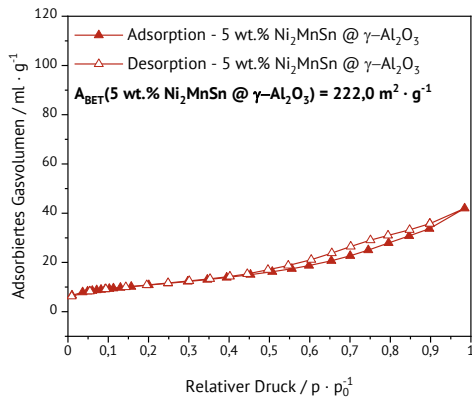


Abbildung 250: Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von 5 wt. %  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.

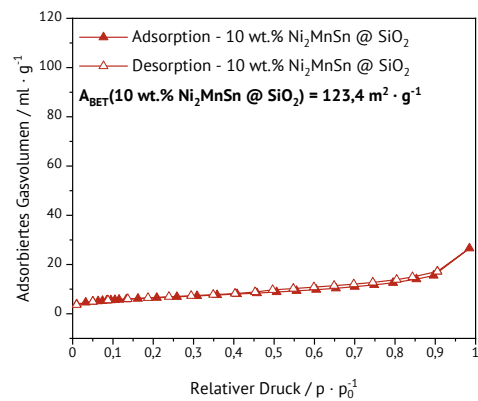
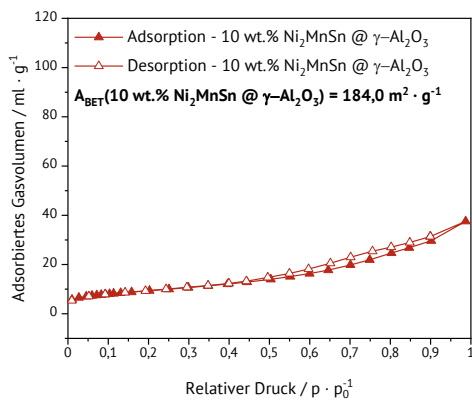


Abbildung 251: Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von 10 wt. %  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.

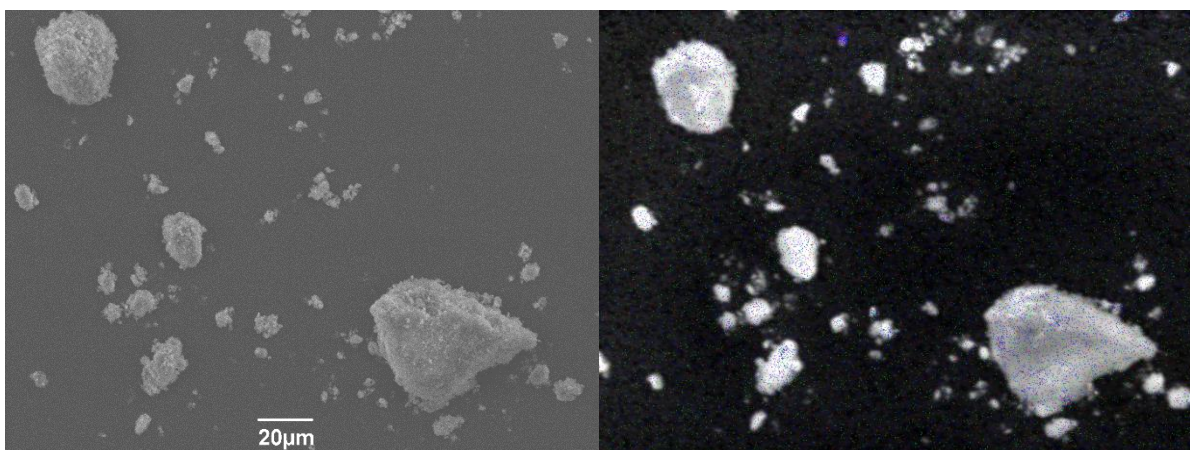


Abbildung 252: Rasterelektronenmikroskop bei 600-facher Vergrößerung (links) und EDX mit Nickel (rot), Mangan (grün) und Zinn (blau) der 10 wt.%  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$  @  $\text{SiO}_2$  Probe (rechts).



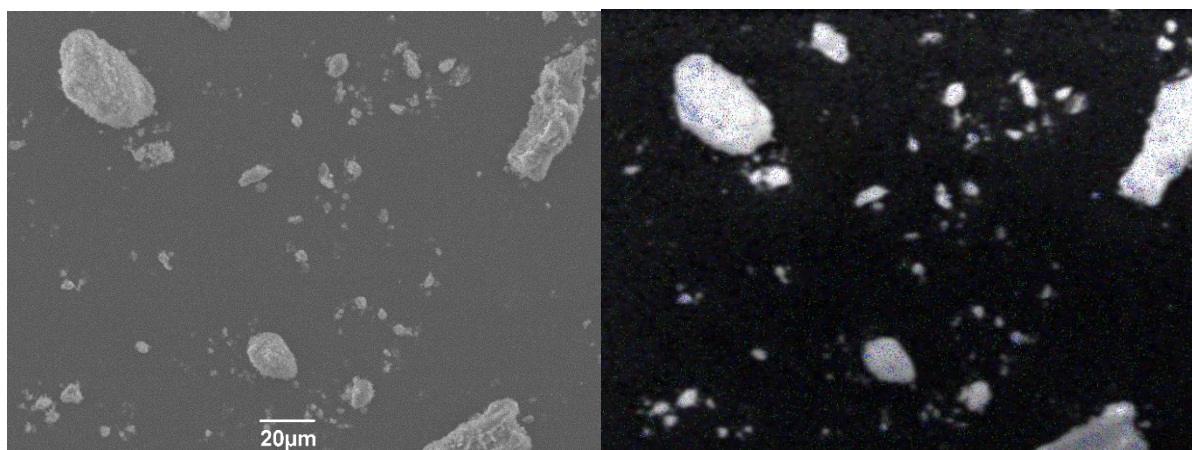


Abbildung 253: Rasterelektronenmikroskop bei 600-facher Vergrößerung (links) und EDX mit Nickel (rot), Mangan (grün) und Zinn (blau) der 10 wt.%  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$  @  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Probe (rechts).

## $\text{Ni}_2\text{MnSb}$

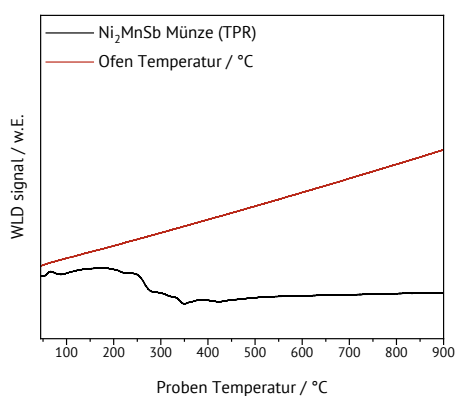


Abbildung 254: Temperaturprogrammierte Reduktion für die Herstellung des  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ .

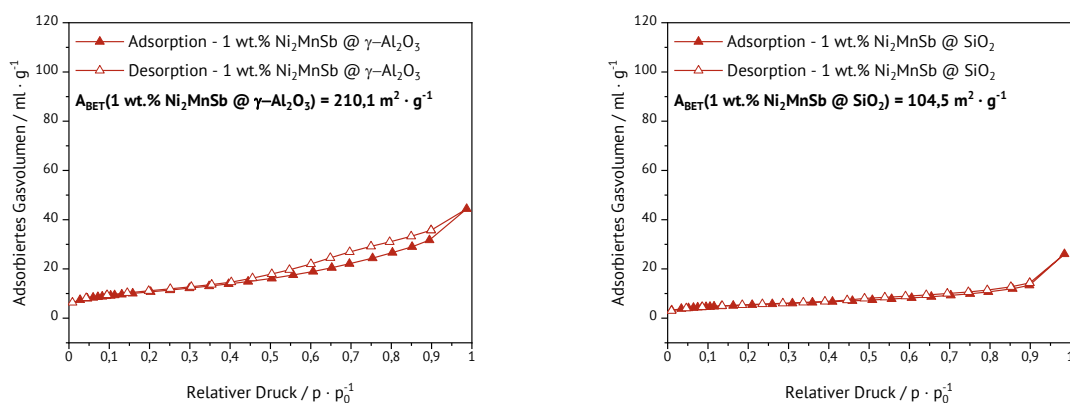


Abbildung 255: Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von 1 wt. %  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.

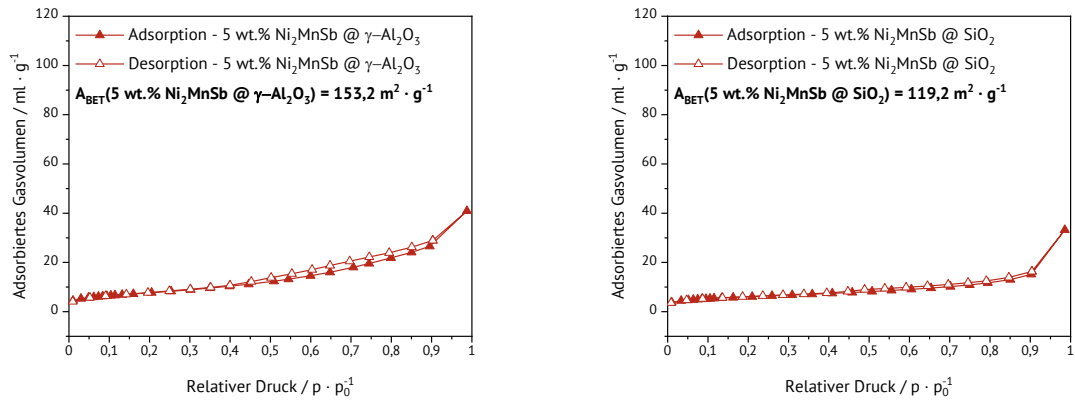


Abbildung 256: Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von 5 wt. %  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.

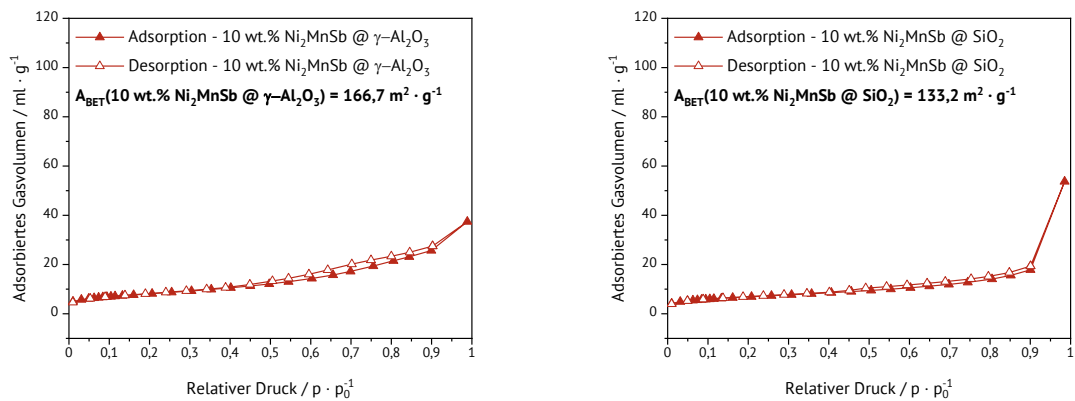


Abbildung 257: Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von 10 wt. %  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.

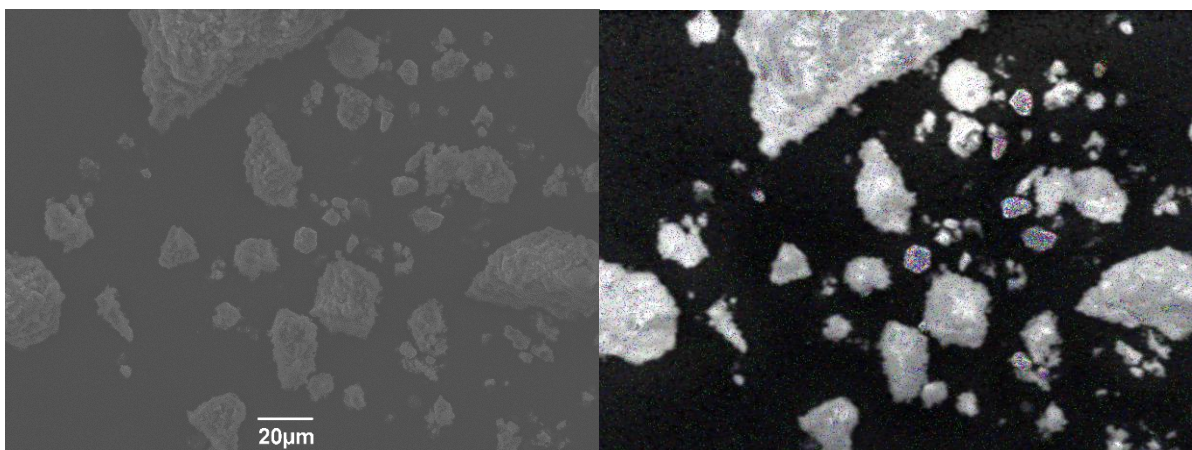


Abbildung 258: Rasterelektronenmikroskop bei 600-facher Vergrößerung (links) und EDX mit Nickel (rot), Mangan (grün) und Antimon (blau) der 10 wt.%  $\text{Ni}_2\text{MnSb@SiO}_2$  Probe (rechts).



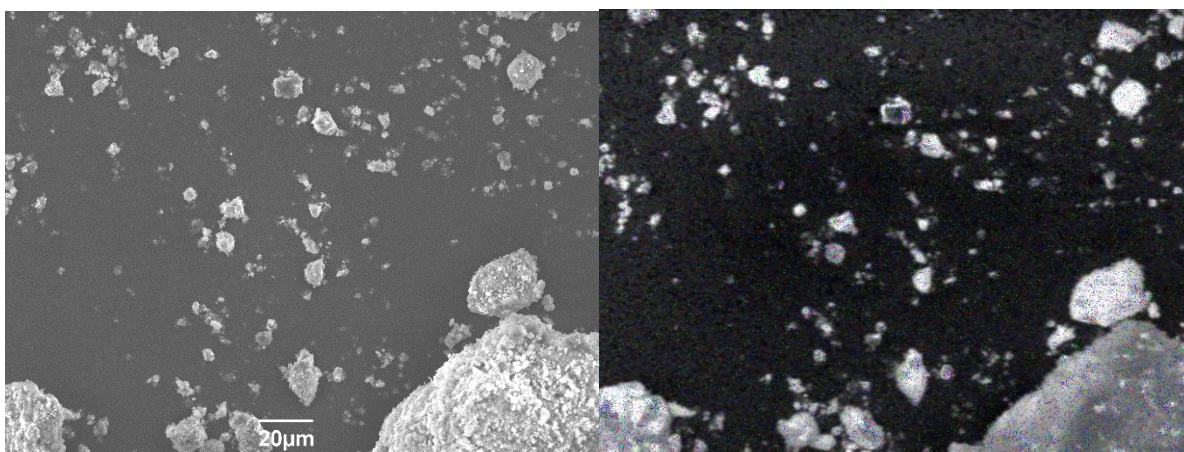


Abbildung 259: Rasterelektronenmikroskop bei 600-facher Vergrößerung (links) und EDX mit Nickel (rot), Mangan (grün) und Antimon (blau) der 10 wt %  $\text{Cu}_2\text{MnAl}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Probe (rechts).

### 8.6.1 Anhang Katalyse der Heusler aus der Gruppe $\text{Ni}_2\text{YZ}$

#### $\text{Ni}_2\text{MnGa}$

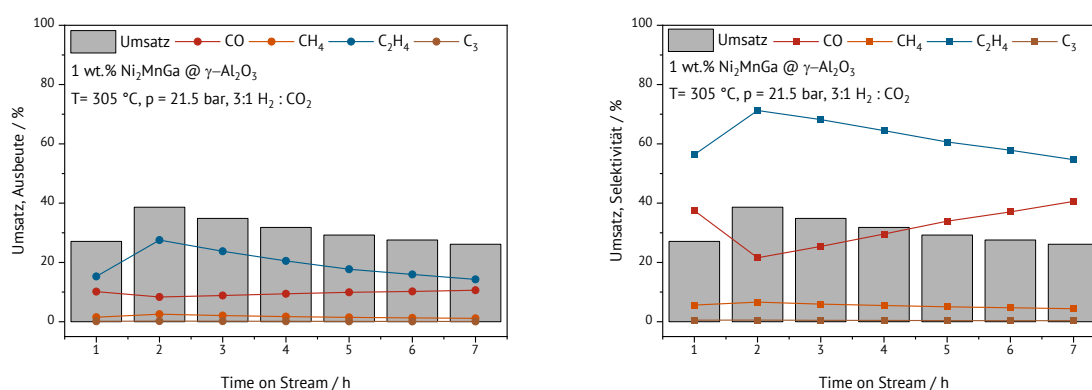


Abbildung 260: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt %  $\text{Ni}_2\text{MnGa}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei 300 °C.

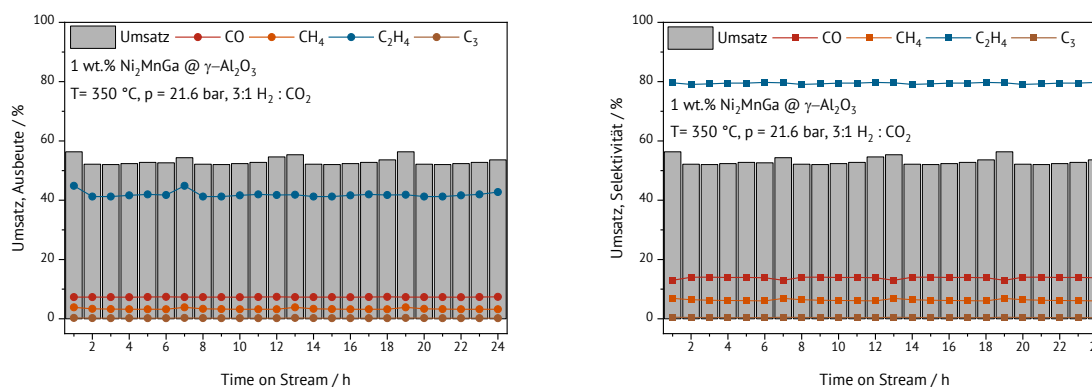


Abbildung 261: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt %  $\text{Ni}_2\text{MnGa}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei 350 °C.

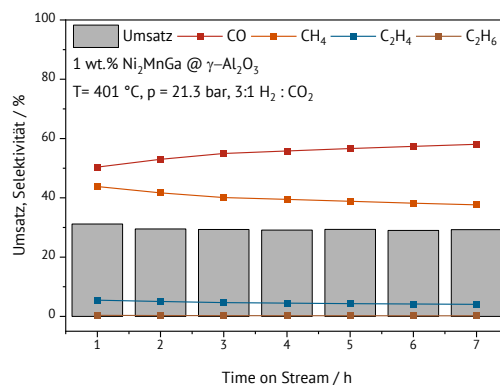
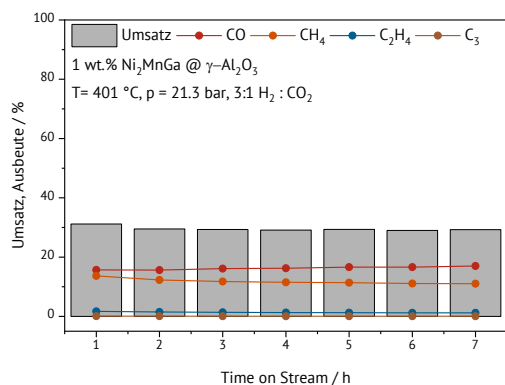


Abbildung 262: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Ni<sub>2</sub>MnGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 400 °C.

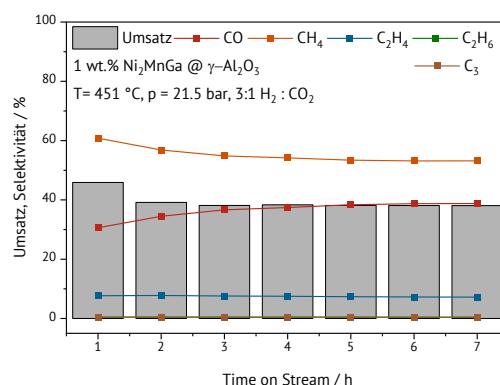
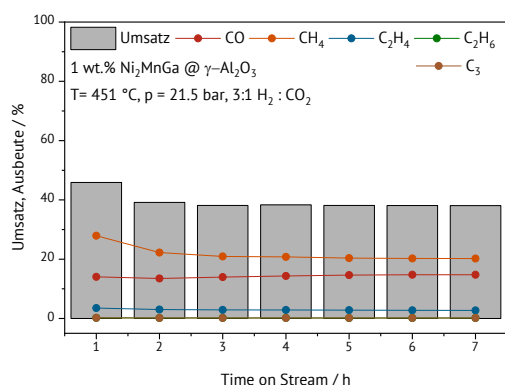


Abbildung 263: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Ni<sub>2</sub>MnGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 451 °C.

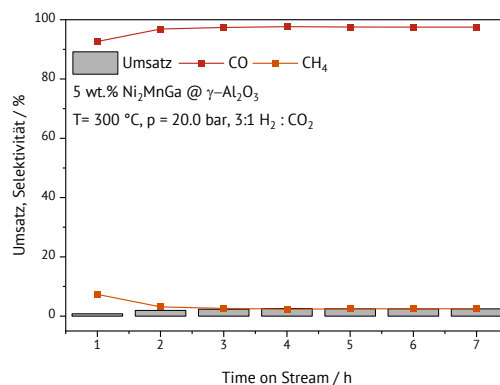
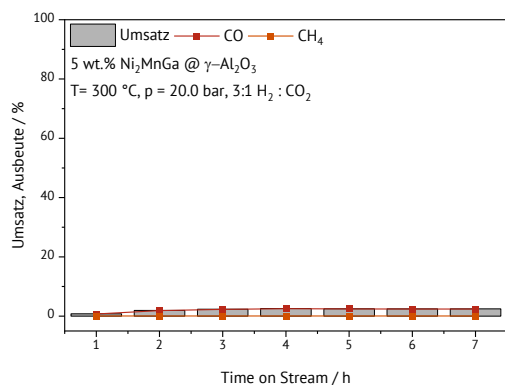


Abbildung 264: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni<sub>2</sub>MnGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 300 °C.

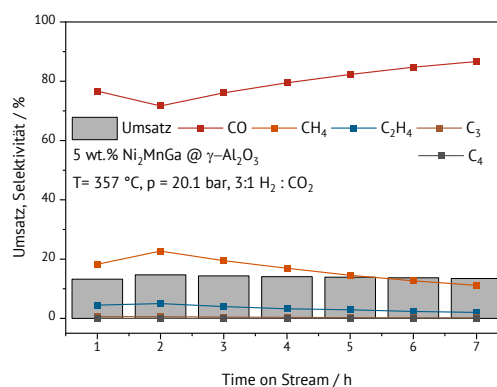
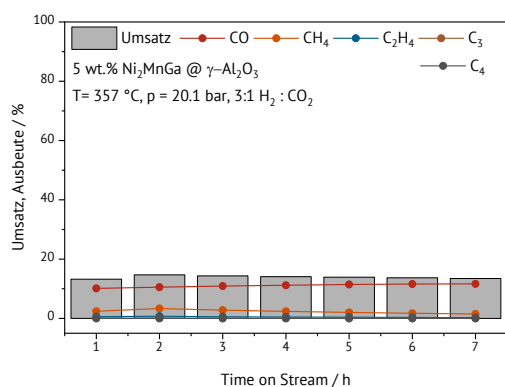


Abbildung 265: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni<sub>2</sub>MnGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 350 °C.

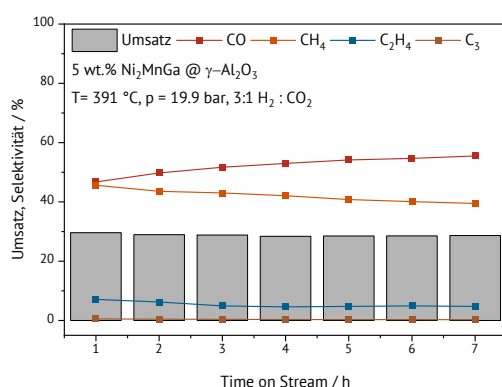
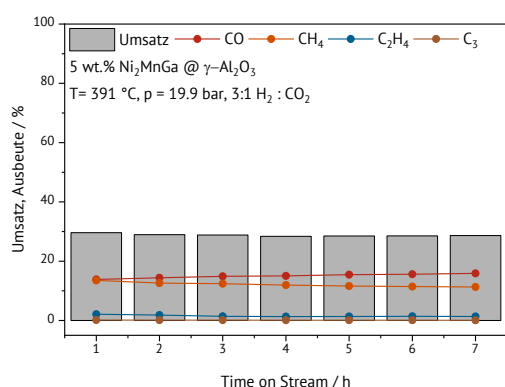


Abbildung 266: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni<sub>2</sub>MnGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 400 °C.

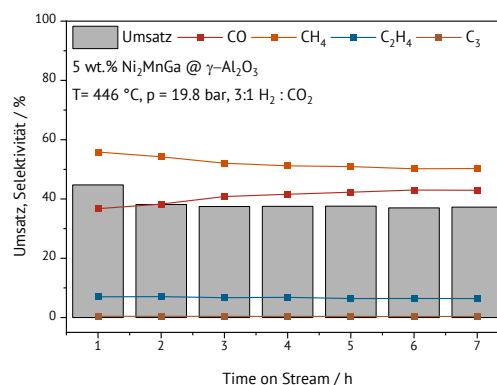
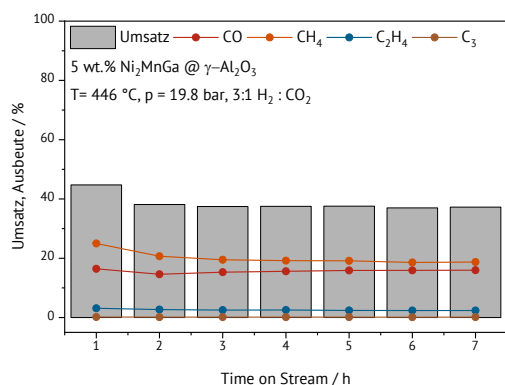


Abbildung 267: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni<sub>2</sub>MnGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 450 °C.

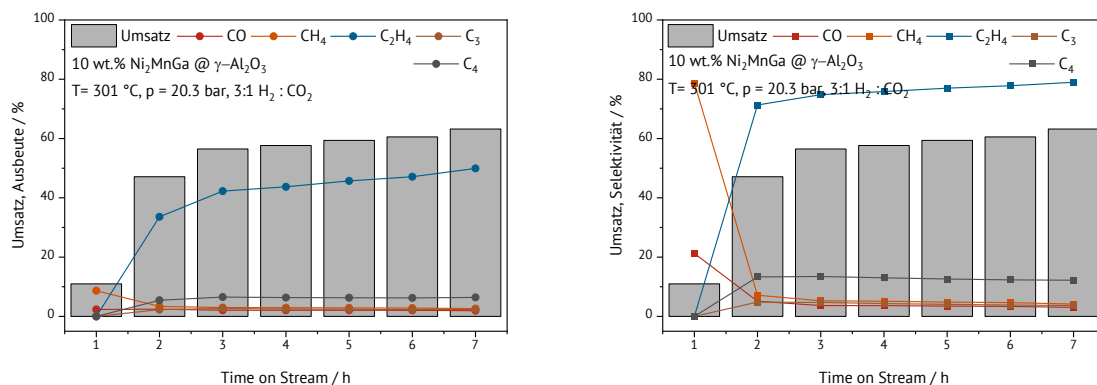


Abbildung 268: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Ni<sub>2</sub>MnGa auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 300 °C.

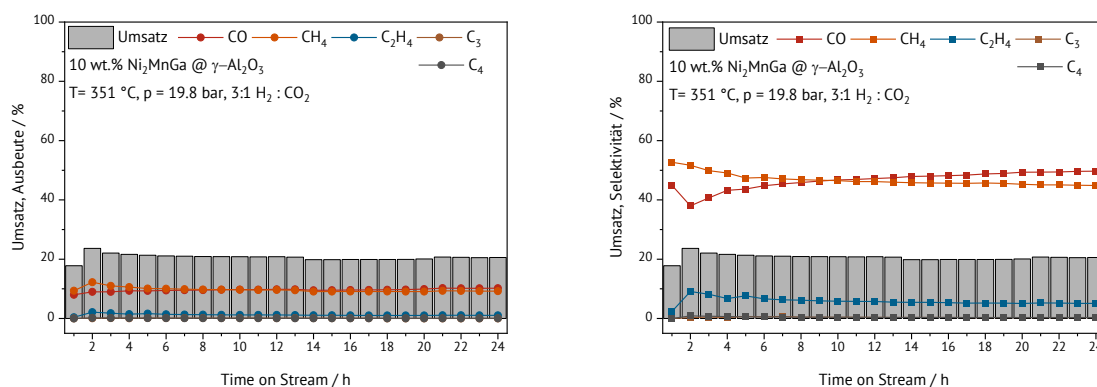


Abbildung 269: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Ni<sub>2</sub>MnGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 350 °C.

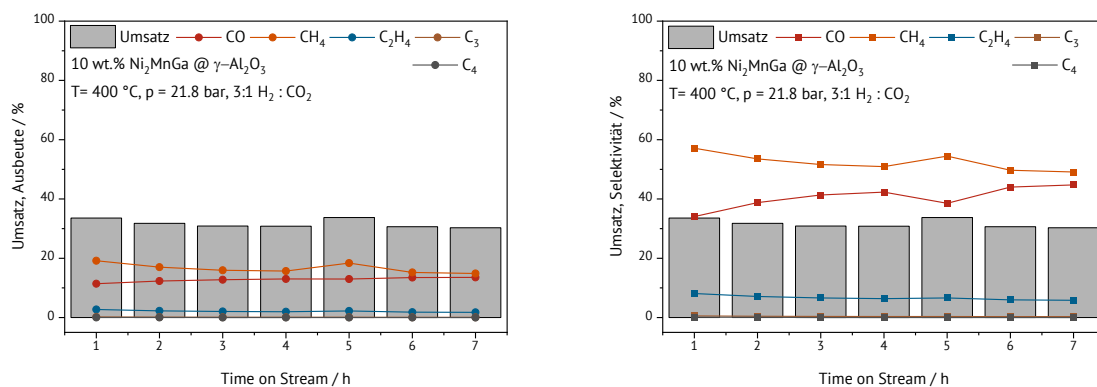


Abbildung 270: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Ni<sub>2</sub>MnGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 400 °C.

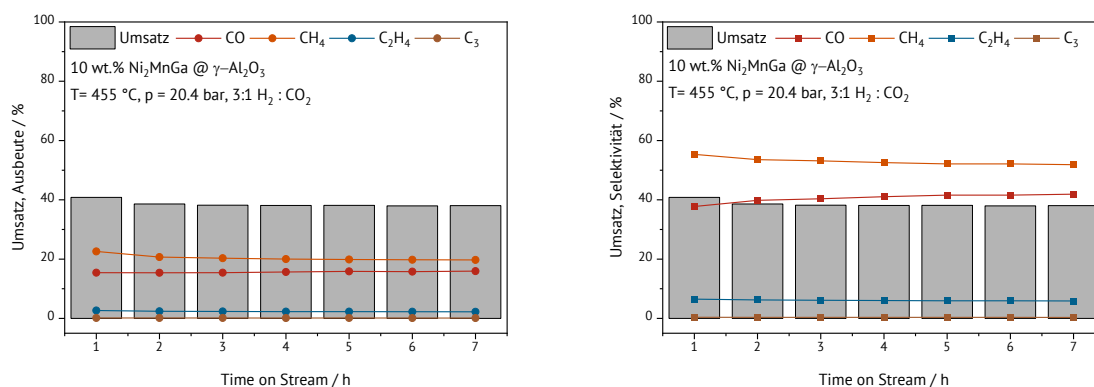


Abbildung 271: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt %  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei 450 °C.

## $\text{Ni}_2\text{MnSn}$

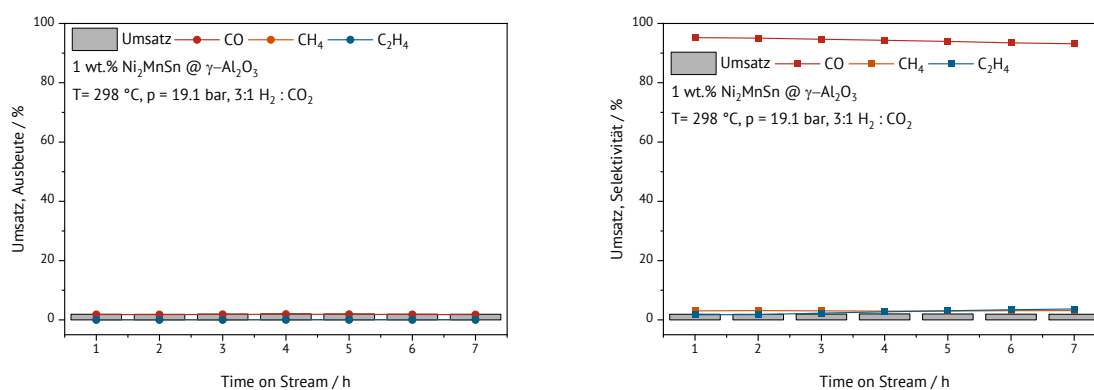
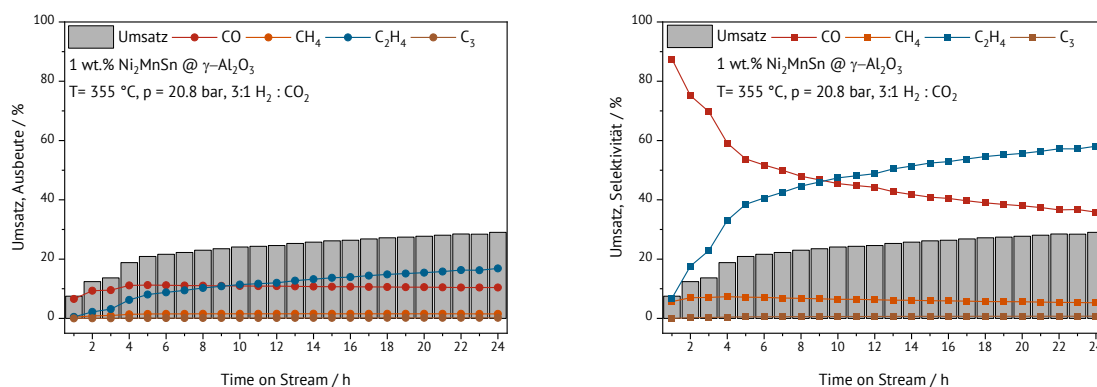
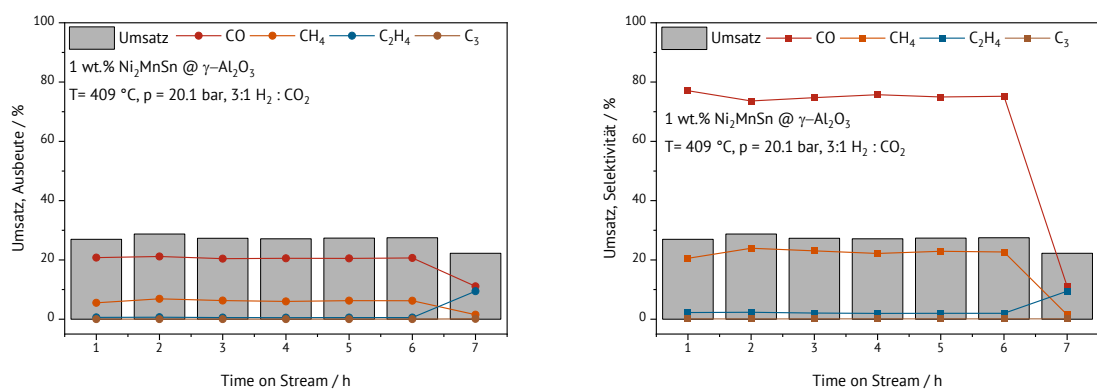


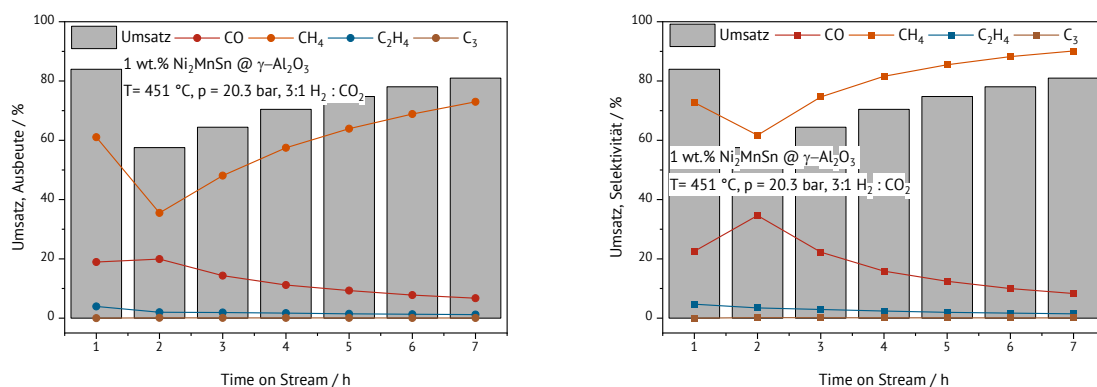
Abbildung 272: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt %  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei 300 °C.



**Abbildung 273:** Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Ni<sub>2</sub>MnSn@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 350 °C.



**Abbildung 274:** Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Ni<sub>2</sub>MnSn@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 400 °C.



**Abbildung 275:** Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Ni<sub>2</sub>MnSn@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 450 °C.

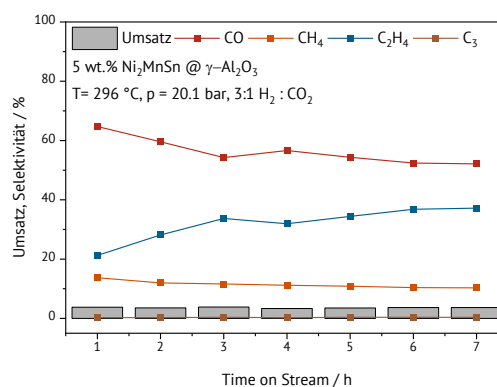
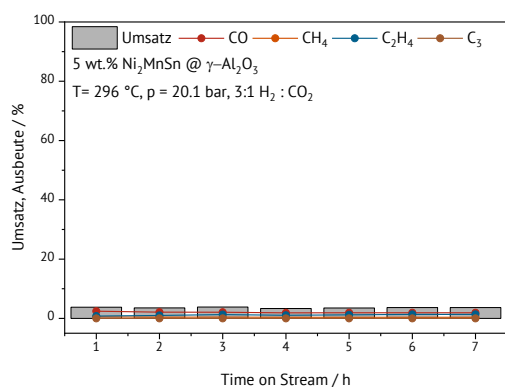


Abbildung 276: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni<sub>2</sub>MnSn@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 300 °C.

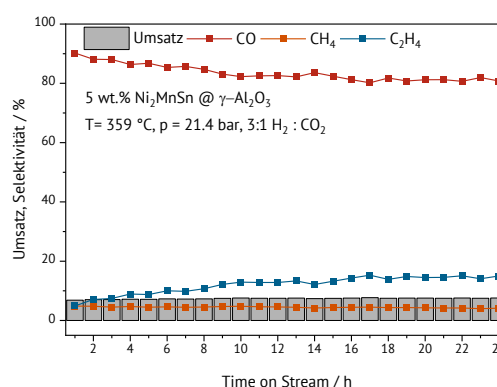
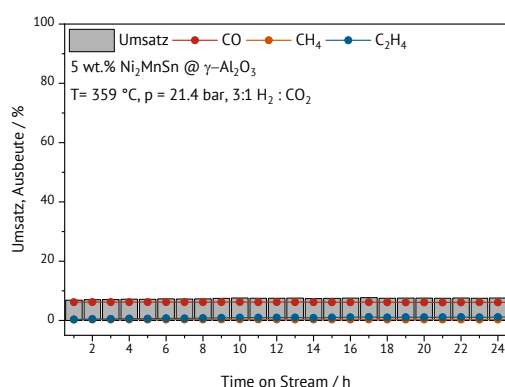


Abbildung 277: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni<sub>2</sub>MnSn@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 350 °C.

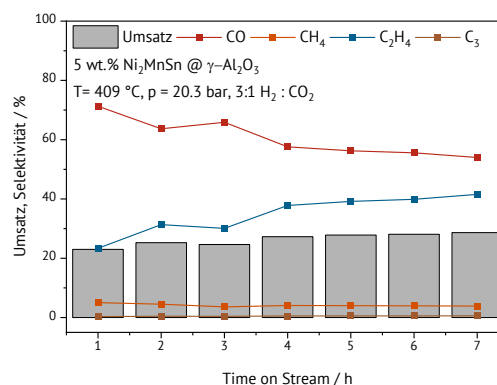
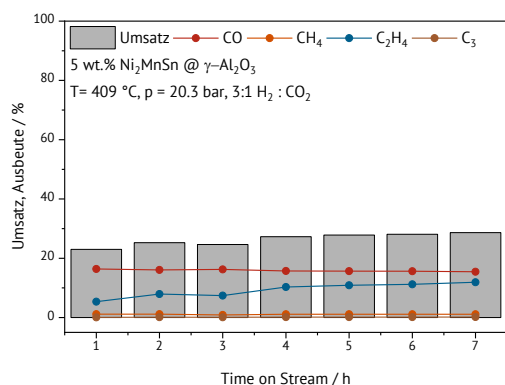


Abbildung 278: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni<sub>2</sub>MnSn@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 400 °C.

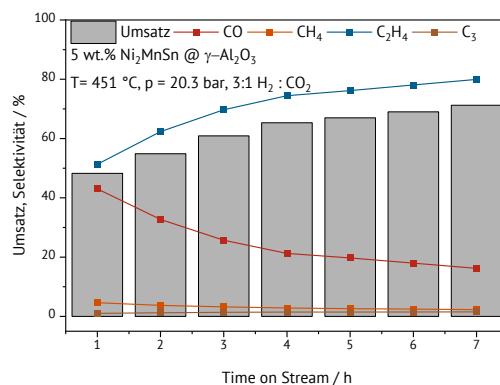
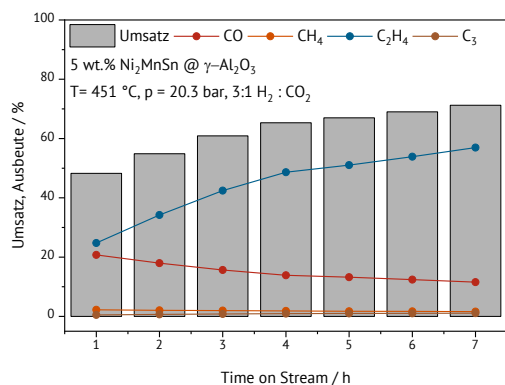


Abbildung 279: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni<sub>2</sub>MnSn@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 450 °C.

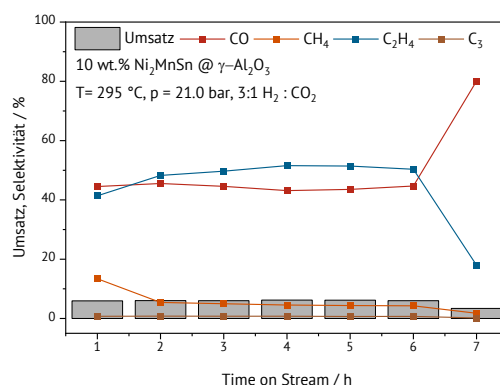
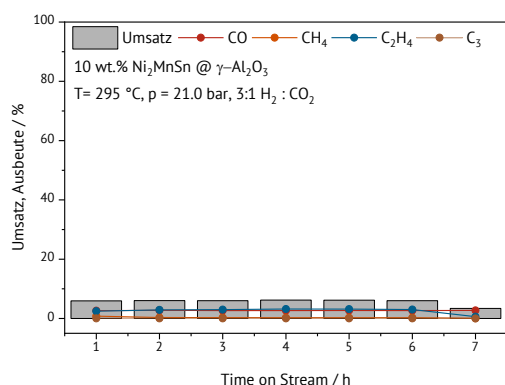


Abbildung 280: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Ni<sub>2</sub>MnSn@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 300 °C.

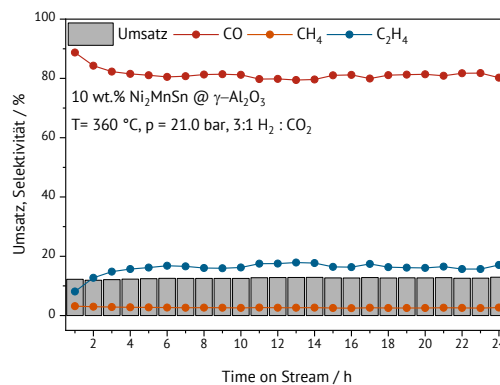
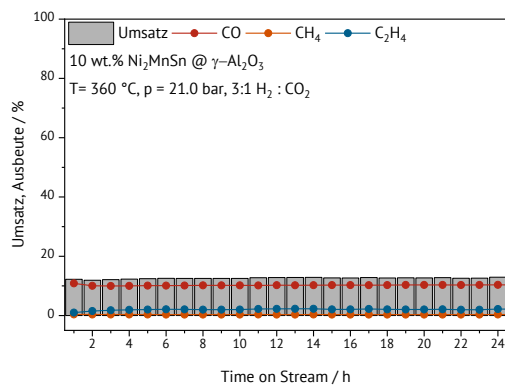


Abbildung 281: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Ni<sub>2</sub>MnSn@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 350 °C.



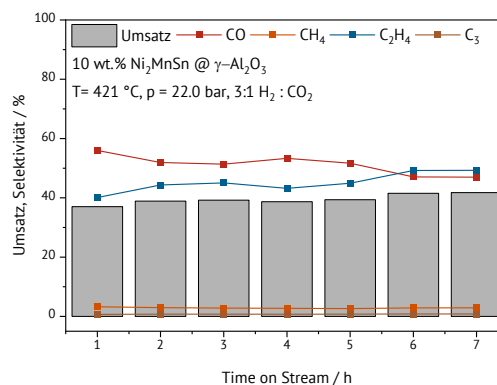
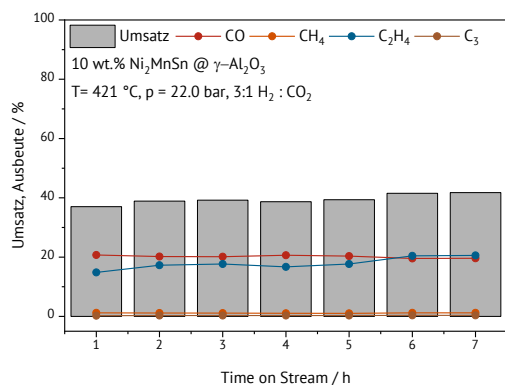


Abbildung 282: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Ni<sub>2</sub>MnSn@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 400 °C.

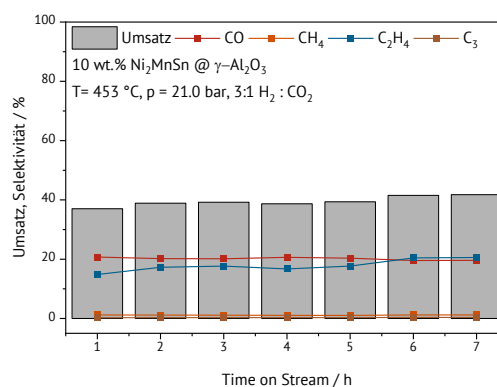
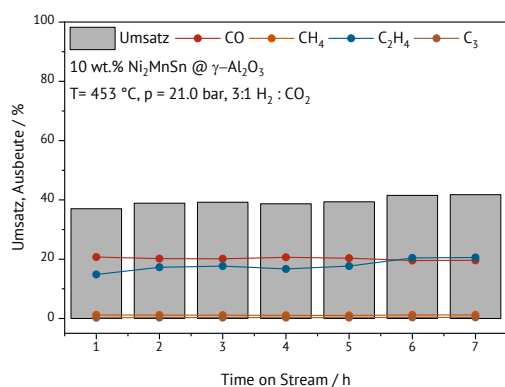


Abbildung 283: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Ni<sub>2</sub>MnSn@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 450 °C.

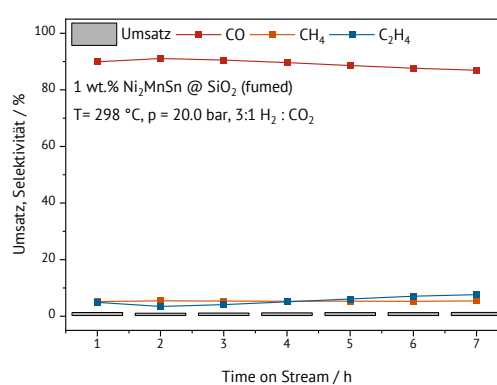
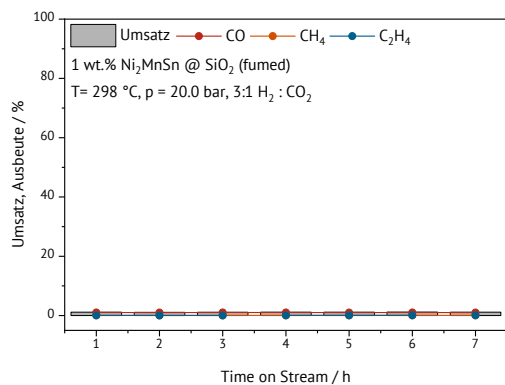


Abbildung 284: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Ni<sub>2</sub>MnSn@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 300 °C.

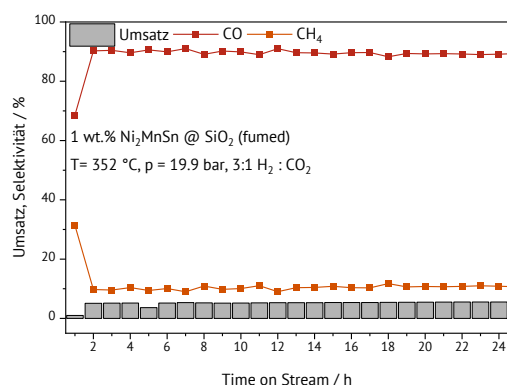
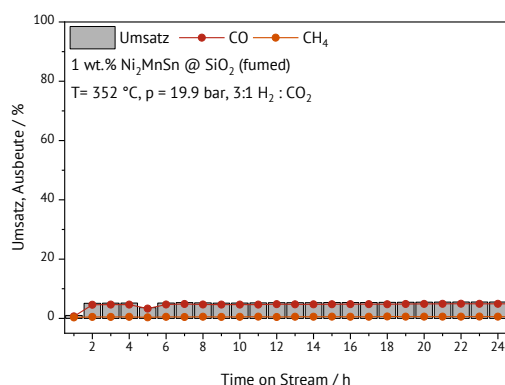


Abbildung 285: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Ni<sub>2</sub>MnSn@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 350 °C.

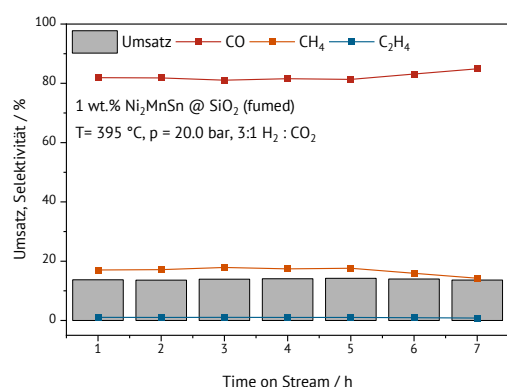
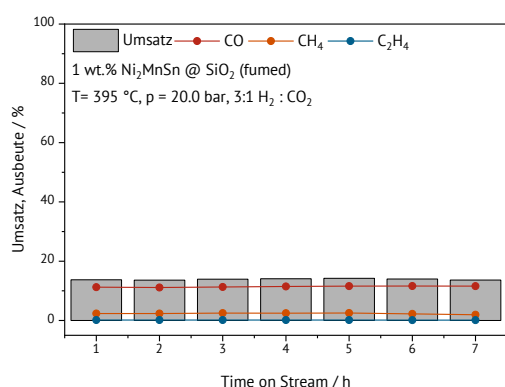


Abbildung 286: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Ni<sub>2</sub>MnSn@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 400 °C.

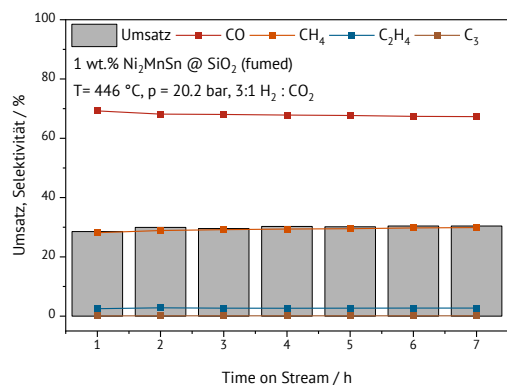
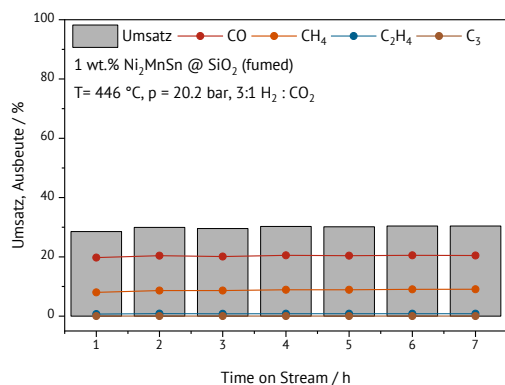


Abbildung 287: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Ni<sub>2</sub>MnSn@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 450 °C.

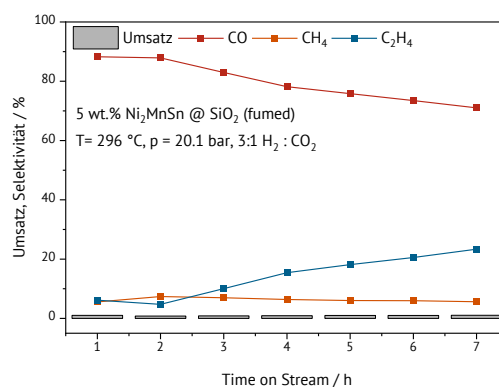
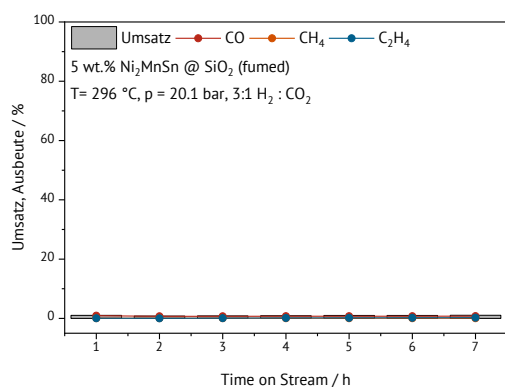


Abbildung 288: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni<sub>2</sub>MnSn@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 300 °C.

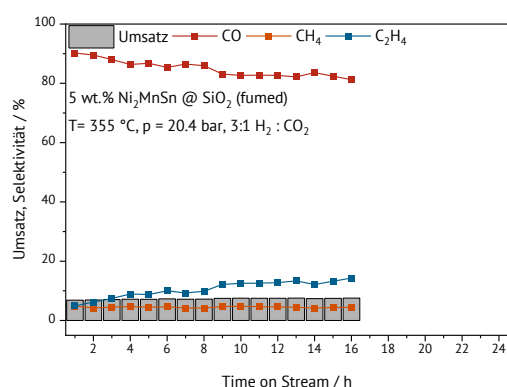
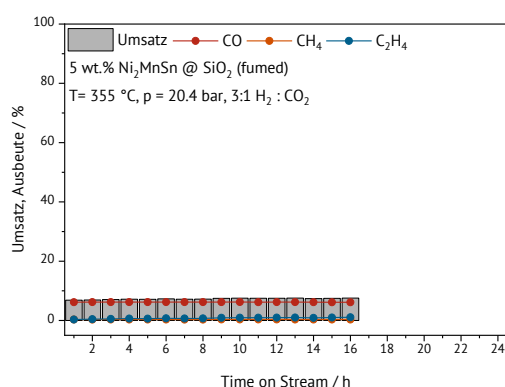


Abbildung 289: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni<sub>2</sub>MnSn@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 350 °C.

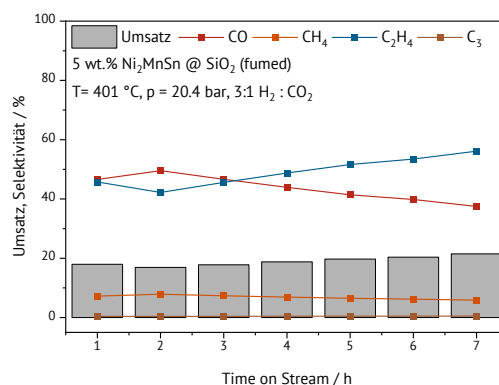
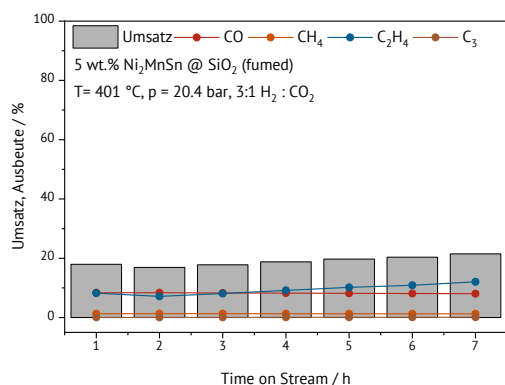


Abbildung 290: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni<sub>2</sub>MnSn@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 400 °C.

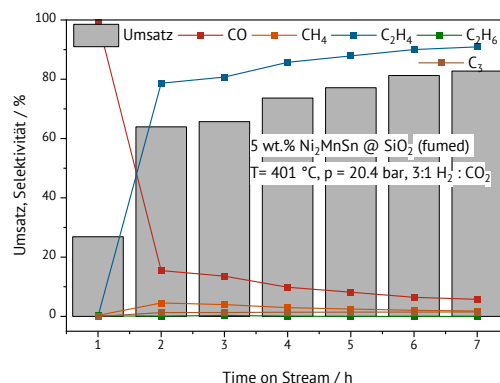
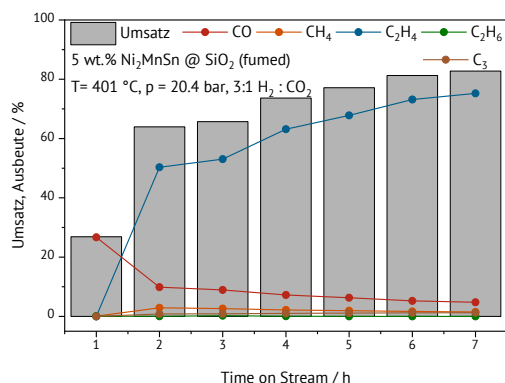


Abbildung 291: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt %  $\text{Ni}_2\text{MnSn}@ \text{SiO}_2$  Katalysators bei  $450^\circ\text{C}$ .

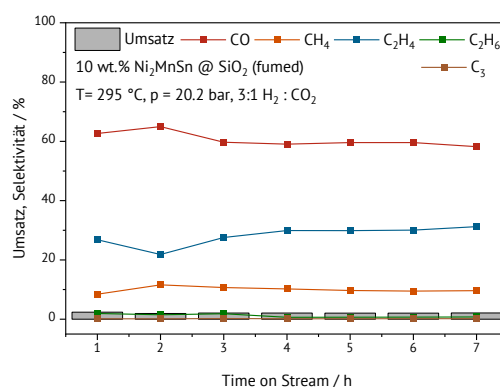
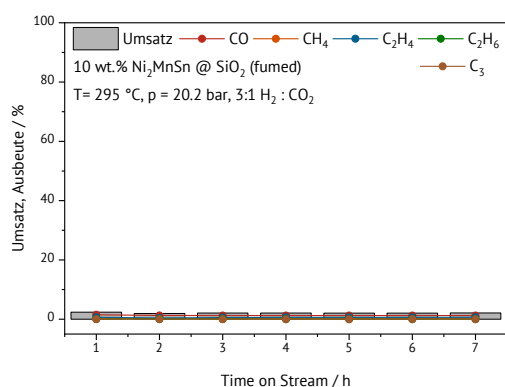


Abbildung 292: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt %  $\text{Ni}_2\text{MnSn}@ \text{SiO}_2$  Katalysators bei  $300^\circ\text{C}$ .

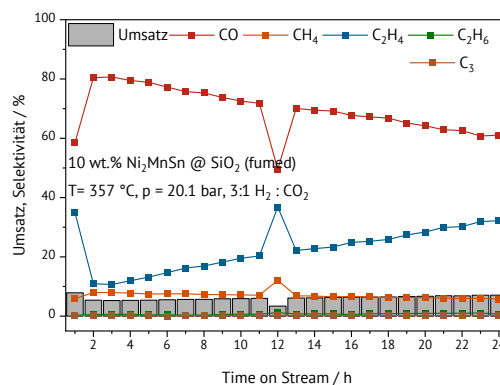
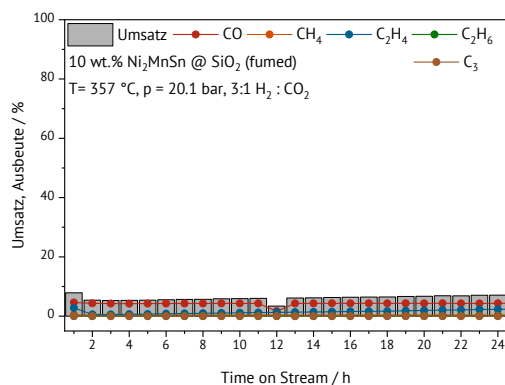


Abbildung 293: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt %  $\text{Ni}_2\text{MnSn}@ \text{SiO}_2$  Katalysators bei  $350^\circ\text{C}$ .

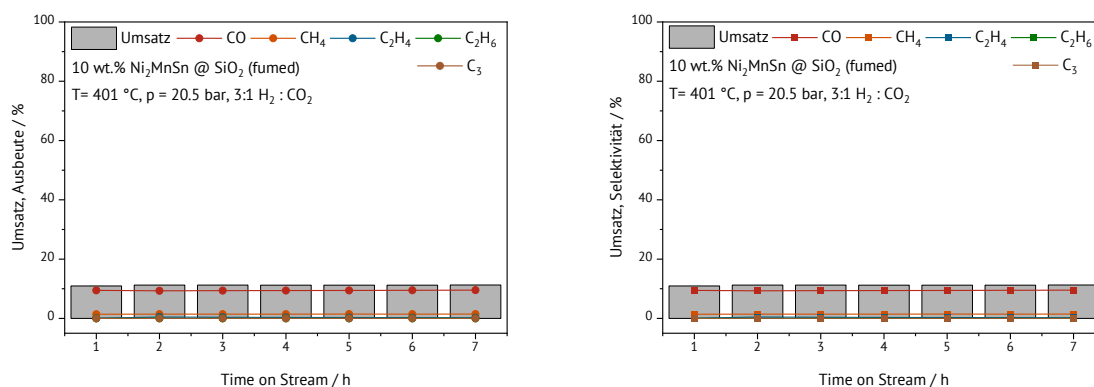


Abbildung 294: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt %  $\text{Ni}_2\text{MnSn}@ \text{SiO}_2$  Katalysators bei 400 °C.

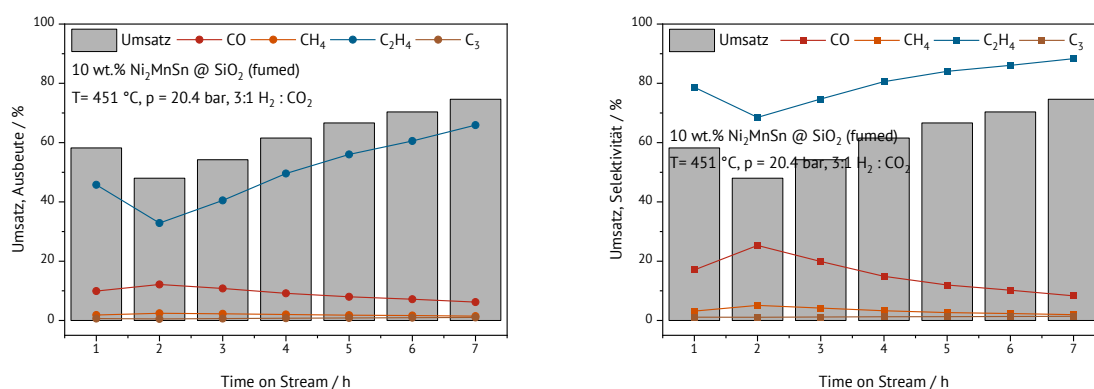


Abbildung 295: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt %  $\text{Ni}_2\text{MnSn}@ \text{SiO}_2$  Katalysators bei 450 °C.

**$\text{Ni}_2\text{MnSb}$**

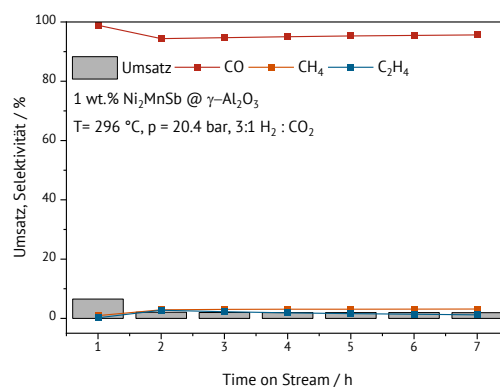
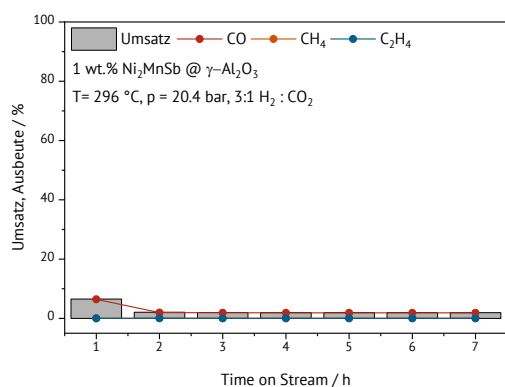


Abbildung 296: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt %  $\text{Ni}_2\text{MnSb} @ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei 296 °C.

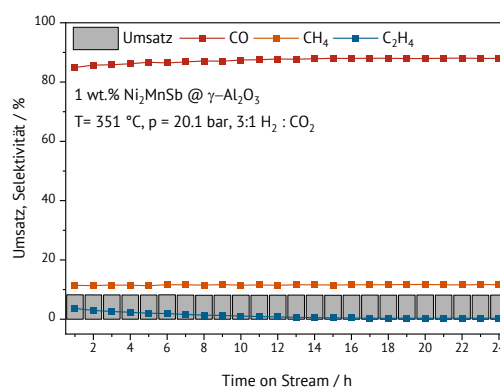
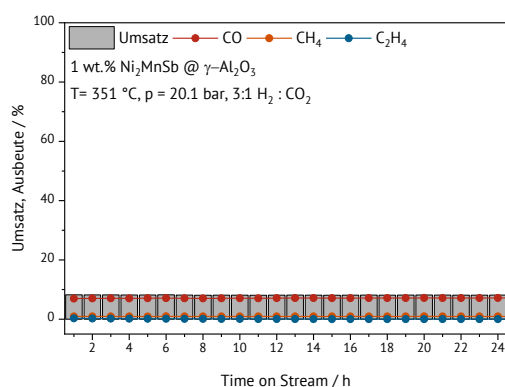


Abbildung 297: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt %  $\text{Ni}_2\text{MnSb} @ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei 351 °C.

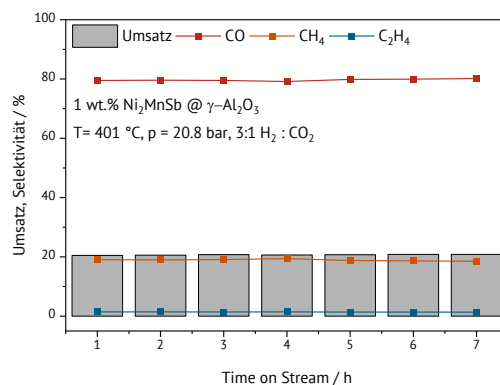
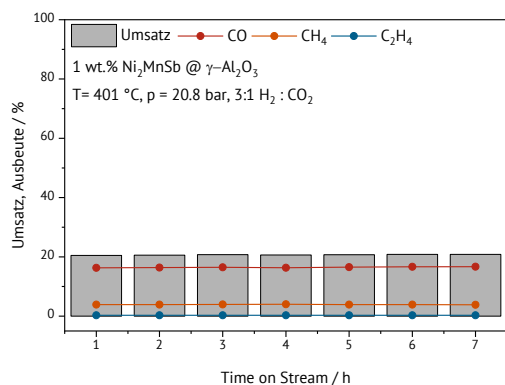


Abbildung 298: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt %  $\text{Ni}_2\text{MnSb} @ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei 401 °C.

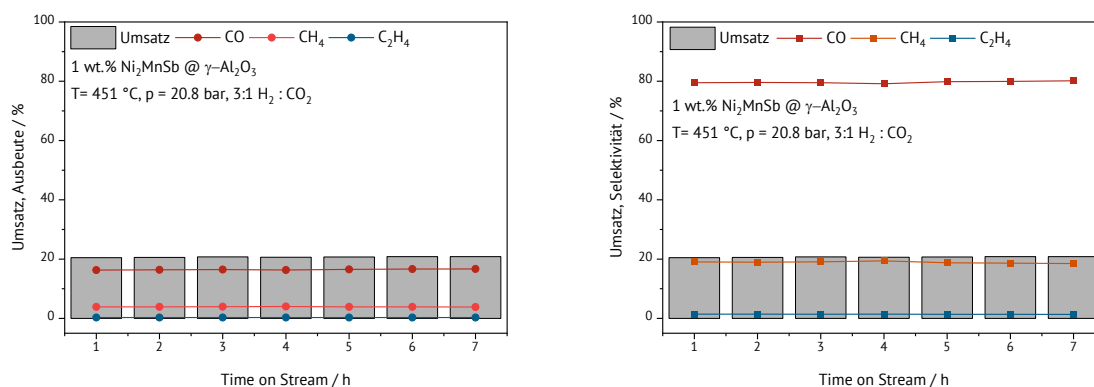


Abbildung 299: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Ni<sub>2</sub>MnSb@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 450 °C.

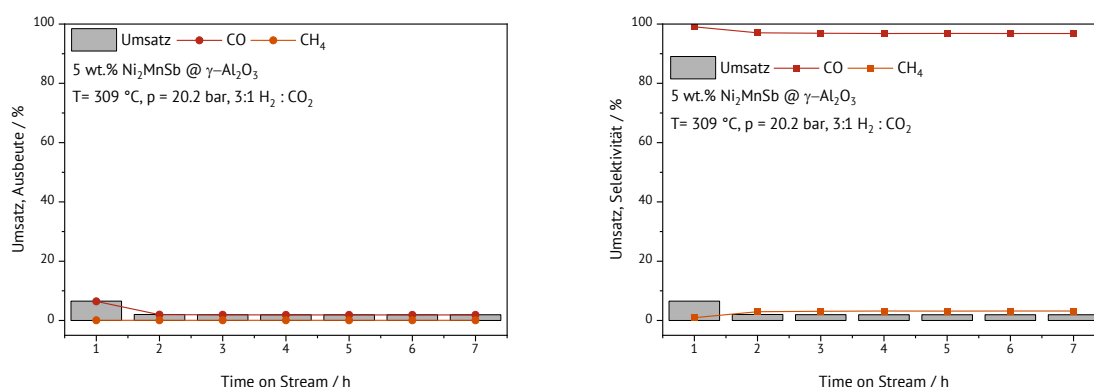


Abbildung 300: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni<sub>2</sub>MnSb@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 300 °C.

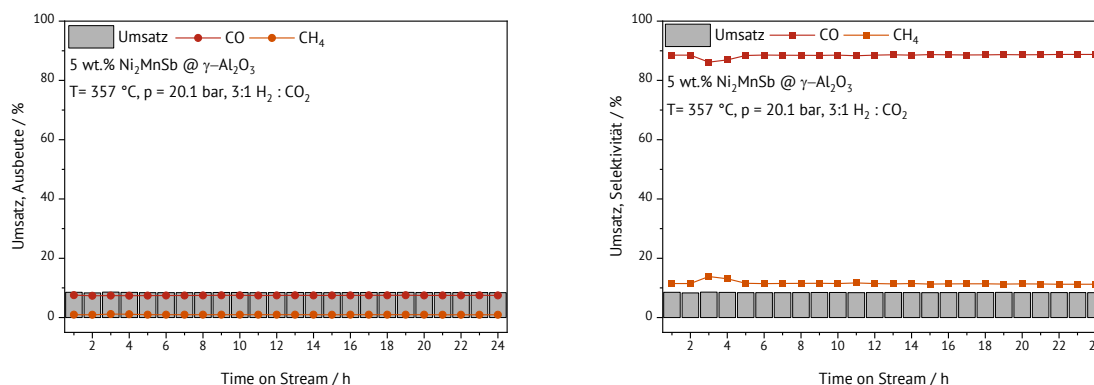


Abbildung 301: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni<sub>2</sub>MnSb@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 350 °C.

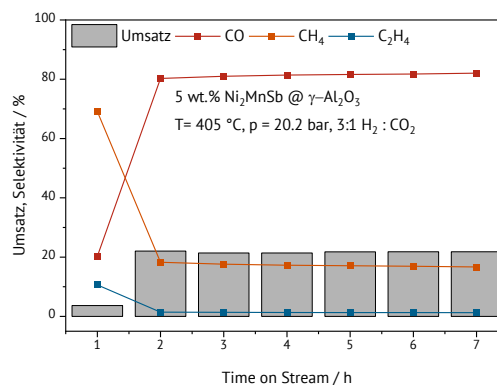
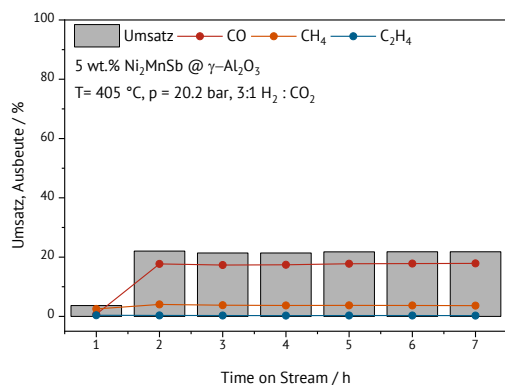


Abbildung 302: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni<sub>2</sub>MnSb@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 400 °C.

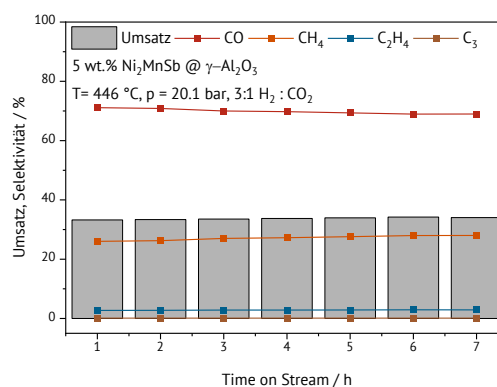
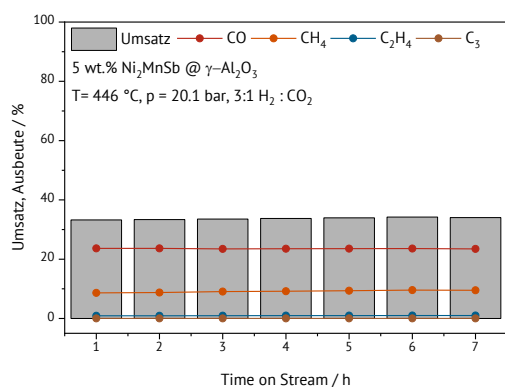


Abbildung 303: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Ni<sub>2</sub>MnSb@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 450 °C.

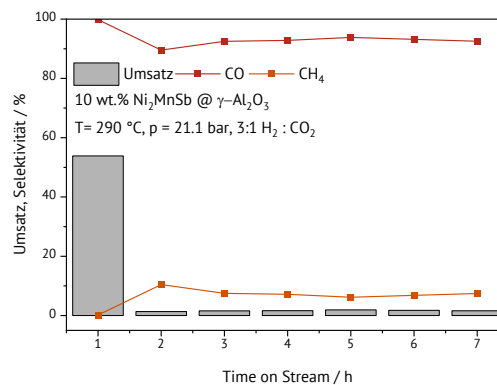
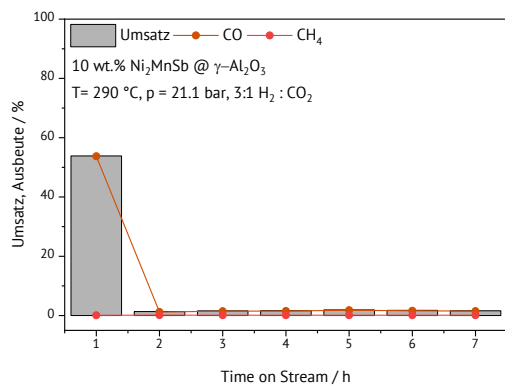


Abbildung 304: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Ni<sub>2</sub>MnSb@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 300 °C.



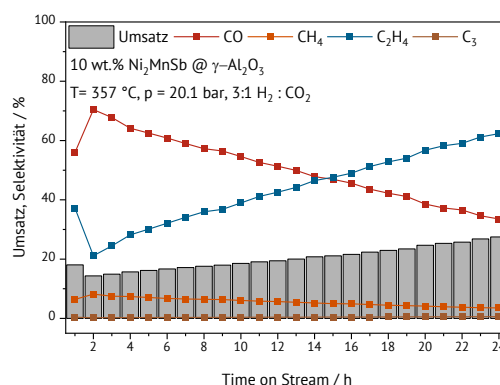
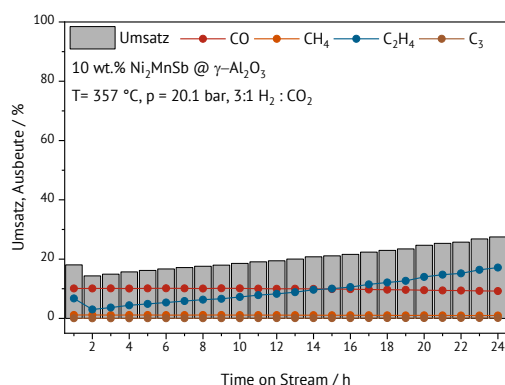


Abbildung 305: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Ni<sub>2</sub>MnSb@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 350 °C.

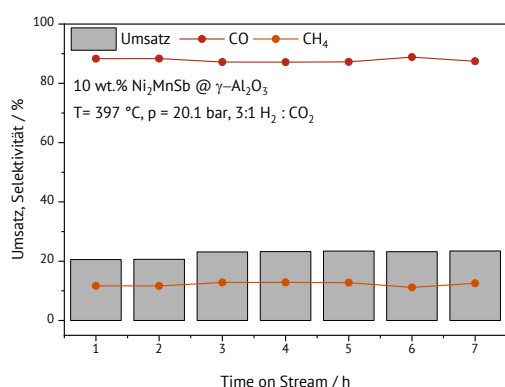
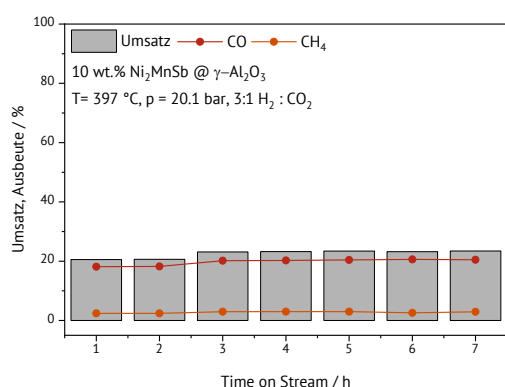


Abbildung 306: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Ni<sub>2</sub>MnSb@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 400 °C.

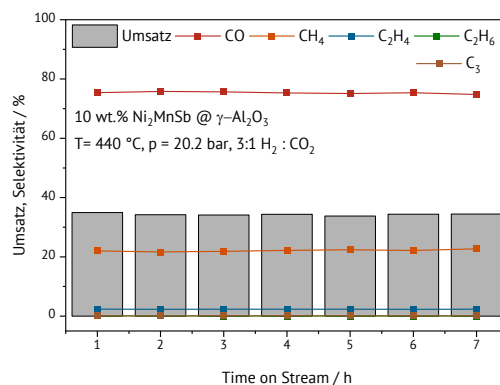
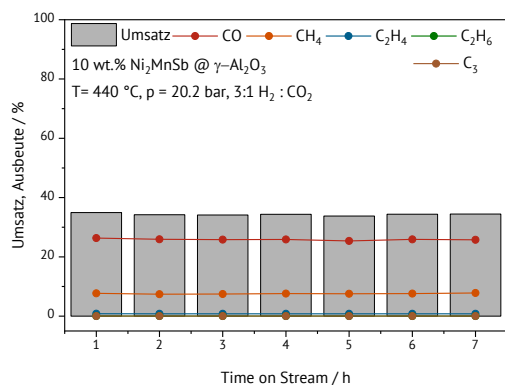


Abbildung 307: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Ni<sub>2</sub>MnSb@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 450 °C.

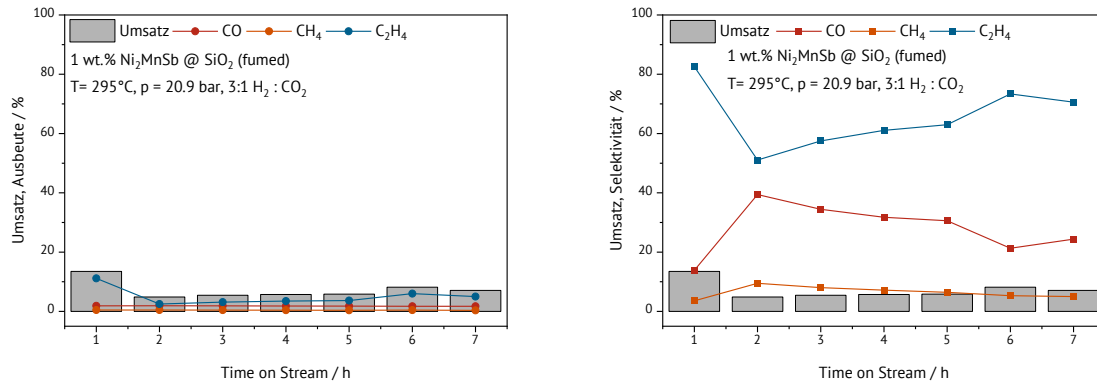


Abbildung 308: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt.% Ni<sub>2</sub>MnSb@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 300 °C.

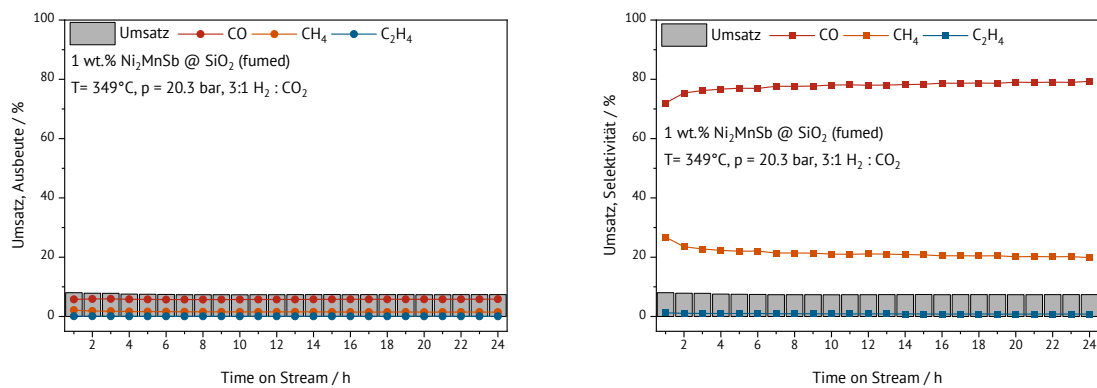


Abbildung 309: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt.% Ni<sub>2</sub>MnSb@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 350 °C.

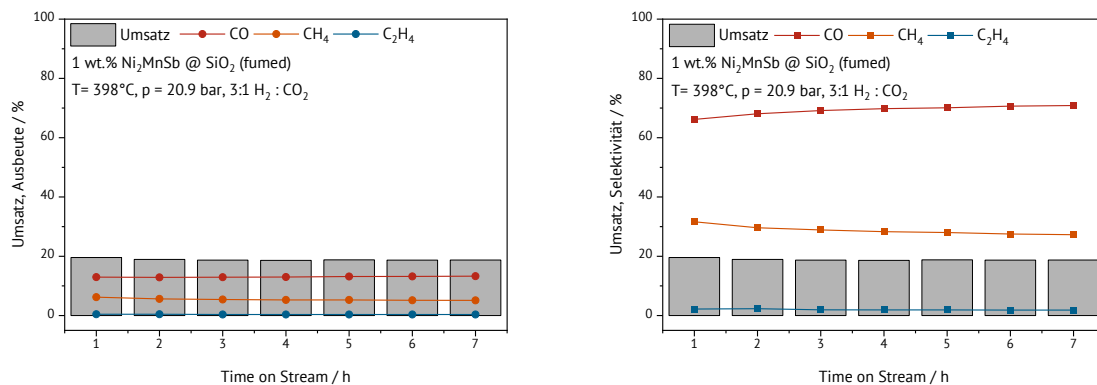


Abbildung 310: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt.% Ni<sub>2</sub>MnSb@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 400 °C.

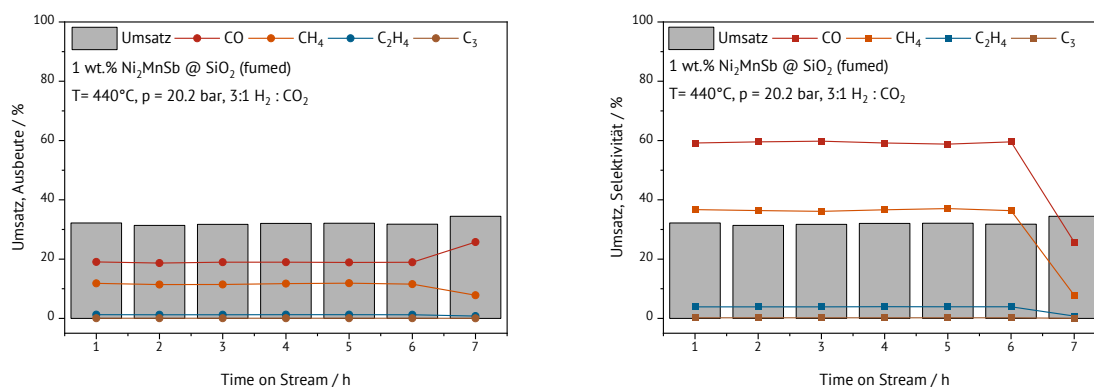


Abbildung 311: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt% Ni<sub>2</sub>MnSb@SiO<sub>2</sub>

## 8.7 Anhang Herstellung von Heuslern der Gruppe Fe<sub>2</sub>YZ

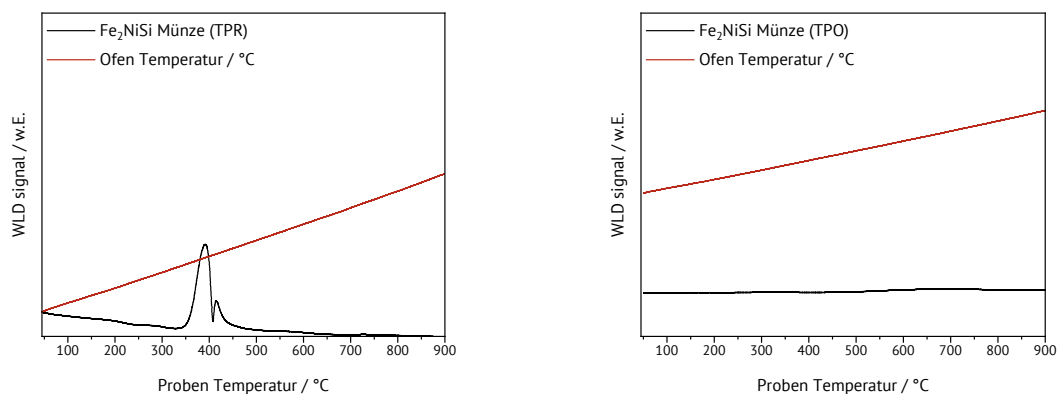


Abbildung 312: Temperaturprogrammierte Reduktion für die Herstellung des Fe<sub>2</sub>NiSi (links) und anschließende temperaturprogrammierte Oxidation für die Aufklärung von Oxidationseffekten (rechts).

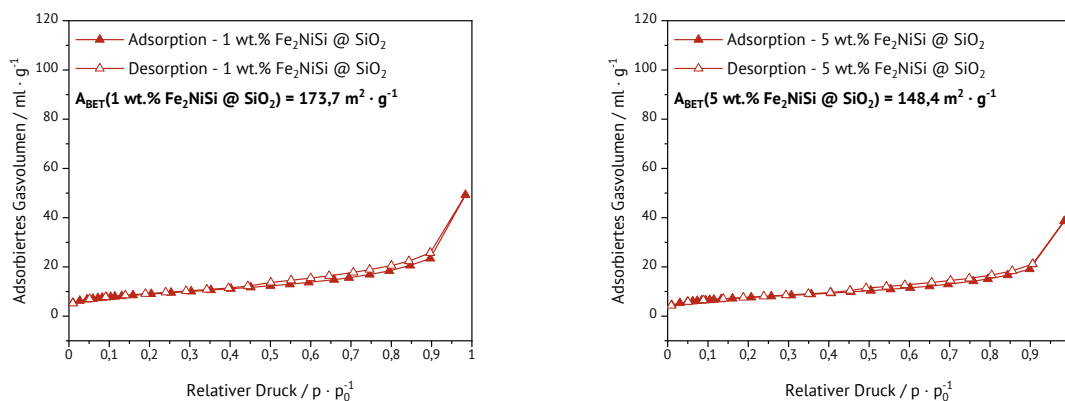


Abbildung 313: Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von 1 wt. % und 5 wt. % Fe<sub>2</sub>NiSi auf SiO<sub>2</sub> Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.

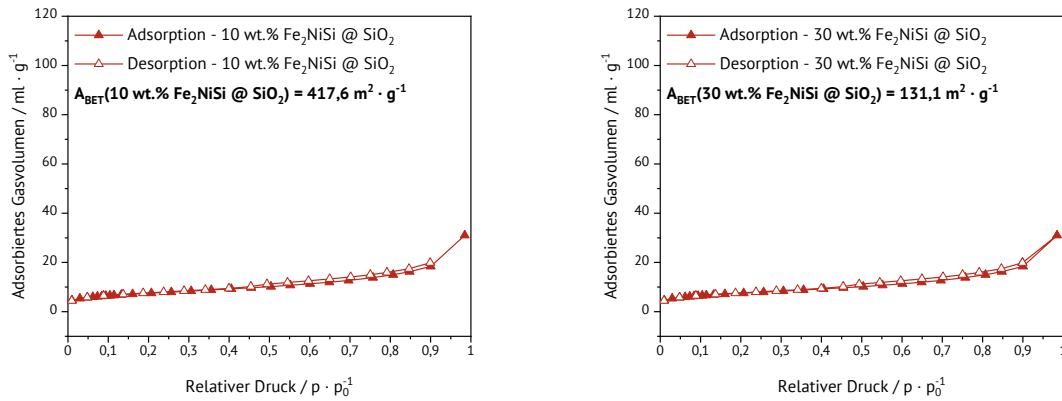


Abbildung 314: Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von 10 wt. % und 30 wt. %  $\text{Fe}_2\text{NiSi}$  auf  $\text{SiO}_2$  Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.

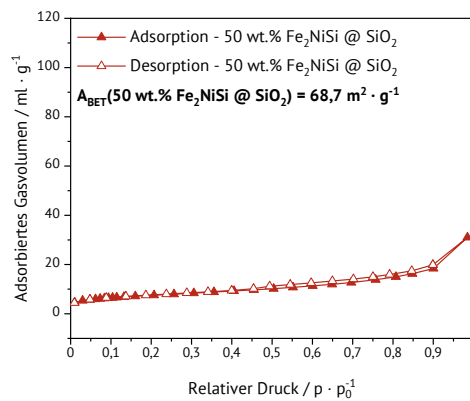


Abbildung 315: Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von 50 wt. %  $\text{Fe}_2\text{NiSi}$  auf  $\text{SiO}_2$  Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.

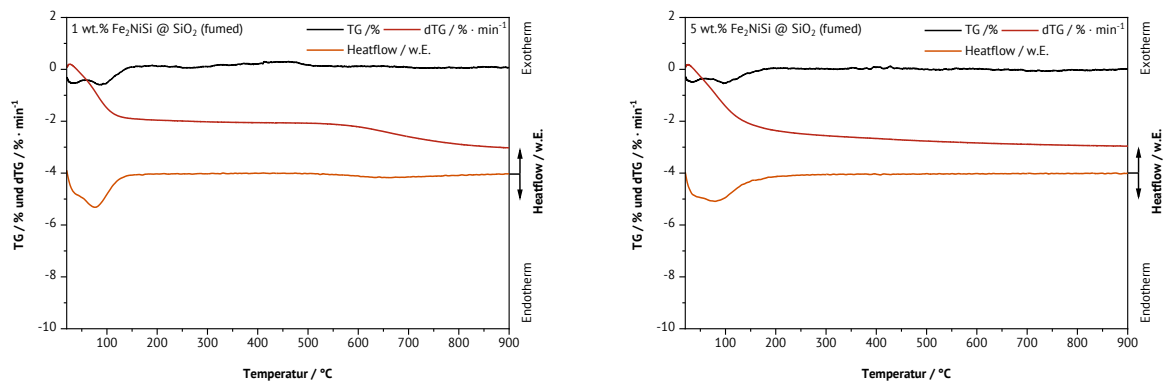


Abbildung 316: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 1 wt.% und 10 wt.%  $\text{Fe}_2\text{NiSi}$ @ $\text{SiO}_2$ .

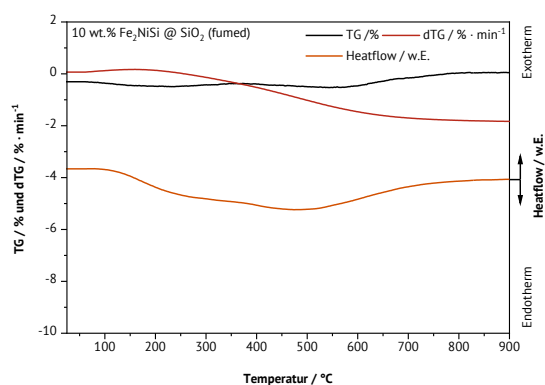


Abbildung 317: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 10 wt.%  $\text{Fe}_2\text{NiSi}@ \text{SiO}_2$ .

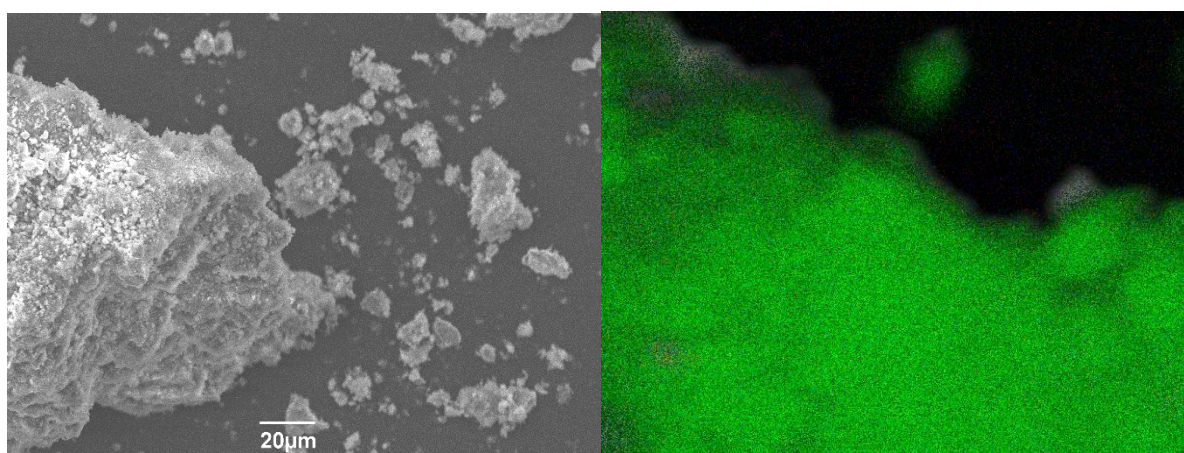


Abbildung 318: Rasterelektronenmikroskop bei 600-facher Vergrößerung (links) und EDX mit Eisen (rot), Nickel (blau) und Silizium (grün) der 10 wt.%  $\text{Fe}_2\text{NiSi}@ \text{SiO}_2$  Probe (rechts).

## $\text{Fe}_2\text{NiGa}$

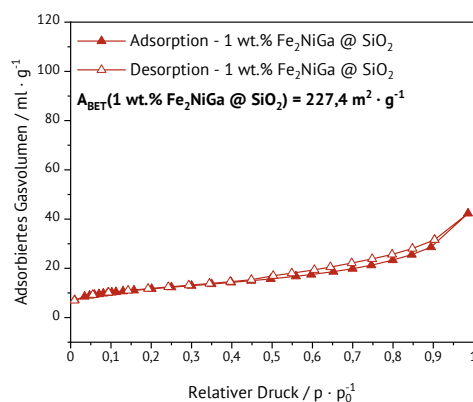
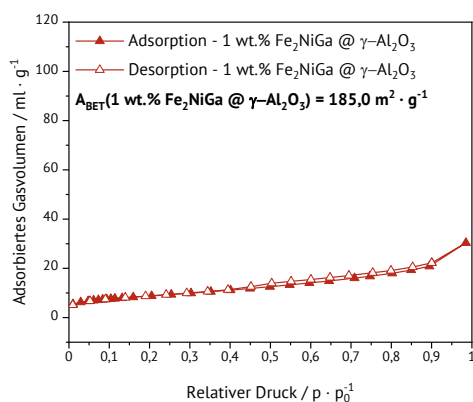
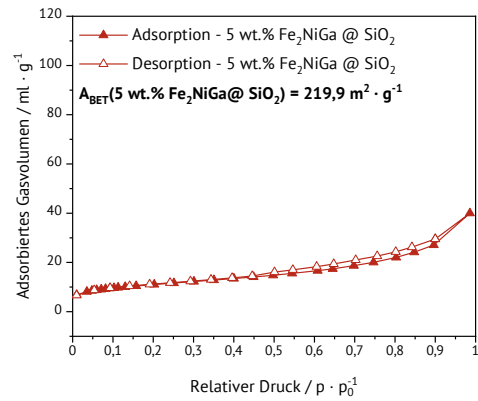
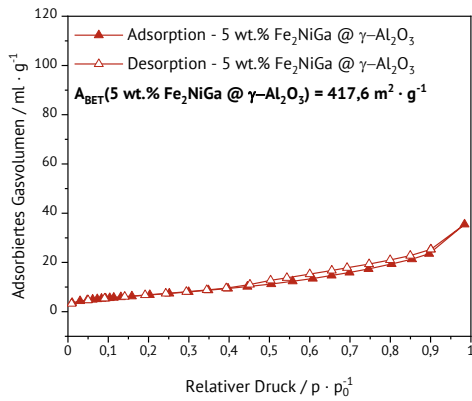
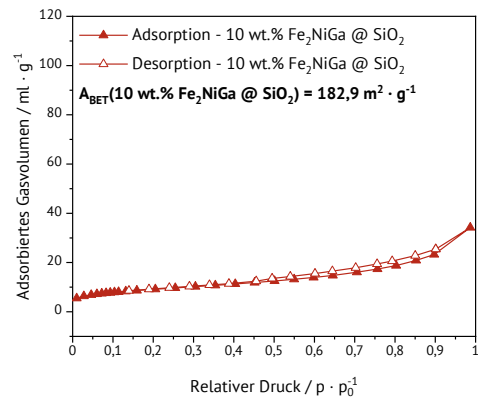
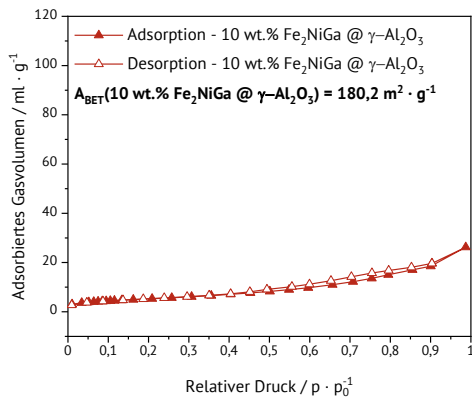


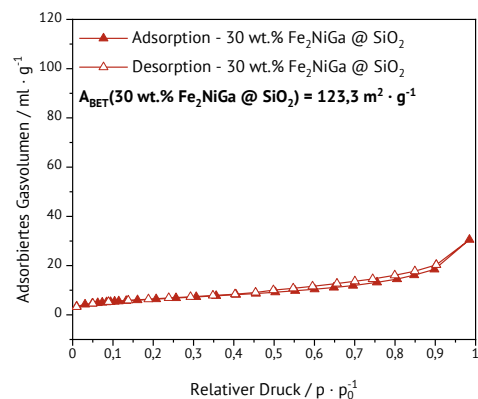
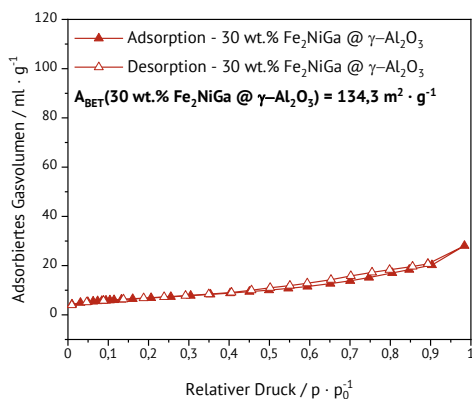
Abbildung 319: Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von 1 wt. %  $\text{Fe}_2\text{NiGa}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.



**Abbildung 320:** Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von 5 wt. %  $\text{Fe}_2\text{NiGa}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  Trägermaterial mittels Stickstoff-Physorption.



**Abbildung 321:** Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von 10 wt. %  $\text{Fe}_2\text{NiGa}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  Trägermaterial mittels Stickstoff-Physorption.



**Abbildung 322:** Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von 30 wt. %  $\text{Fe}_2\text{NiGa}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  Trägermaterial mittels Stickstoff-Physorption.

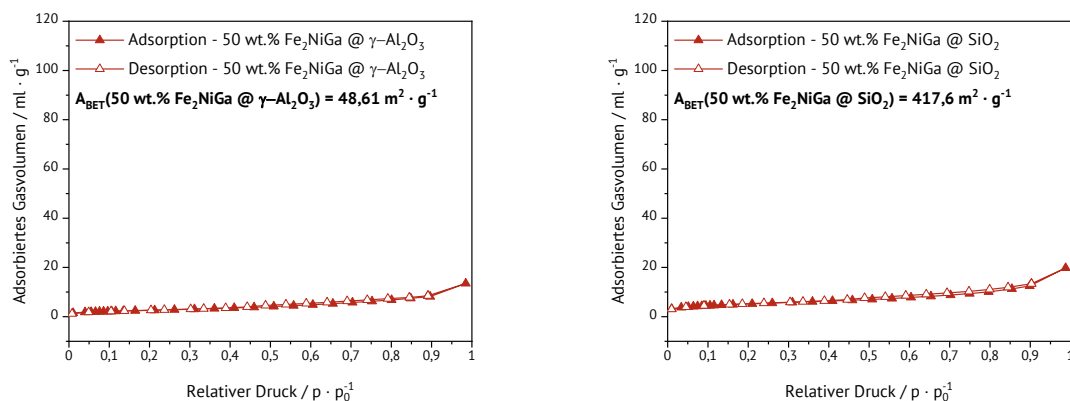


Abbildung 323: Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von 50 wt. %  $\text{Fe}_2\text{NiGa}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  Trägermaterial mittels Stickstoff-Physorption.

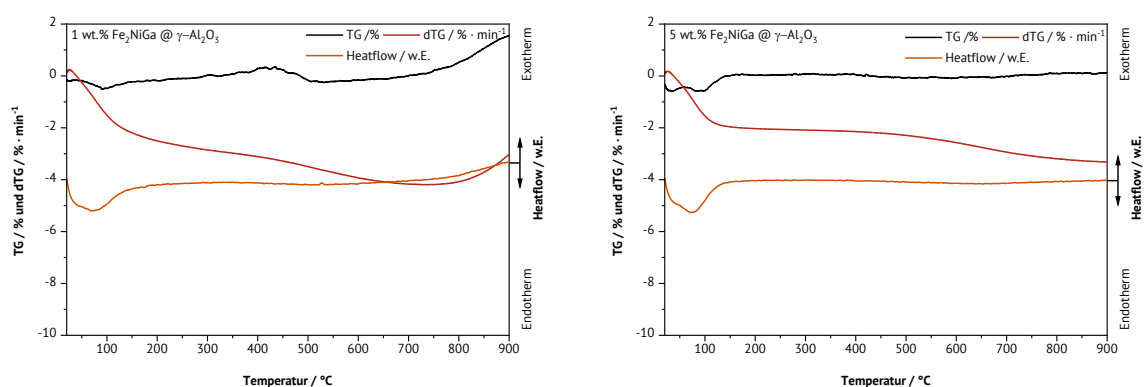


Abbildung 324: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 1 wt.%  $\text{Fe}_2\text{NiGa}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Trägermaterial und 5 wt.%  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Trägermaterial.

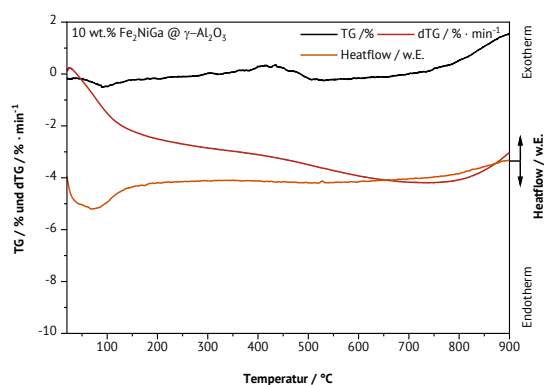


Abbildung 325: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 10 wt.%  $\text{Fe}_2\text{NiGa}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Trägermaterial.

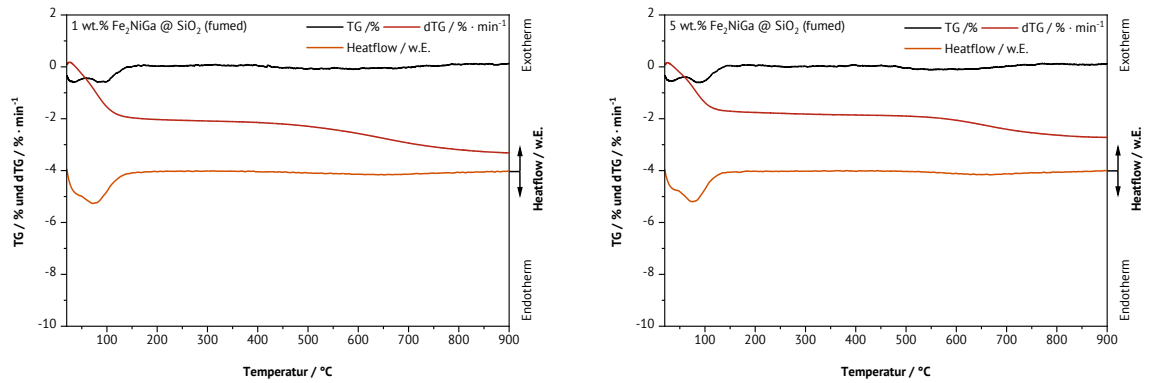


Abbildung 326: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 1 wt.% Fe<sub>2</sub>NiGa auf SiO<sub>2</sub> Trägermaterial und 5 wt.% Fe<sub>2</sub>NiGa auf SiO<sub>2</sub> Trägermaterial.

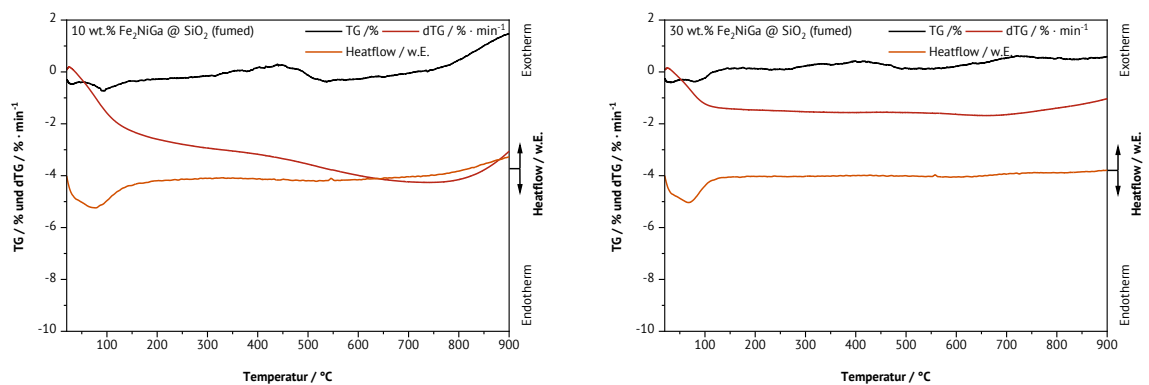


Abbildung 327: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 10 wt.% Fe<sub>2</sub>NiGa auf SiO<sub>2</sub> Trägermaterial und 30 wt.% Fe<sub>2</sub>NiGa auf SiO<sub>2</sub> Trägermaterial.

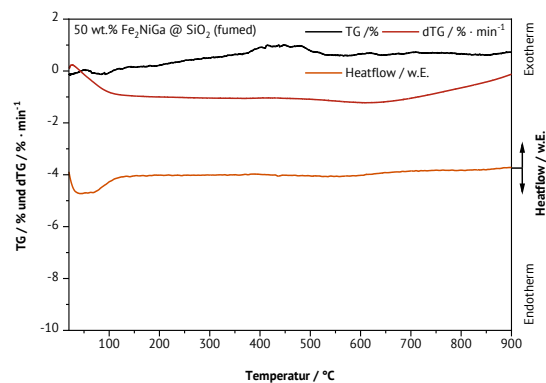


Abbildung 328: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 50 wt.% Fe<sub>2</sub>NiGa auf SiO<sub>2</sub> Trägermaterial.



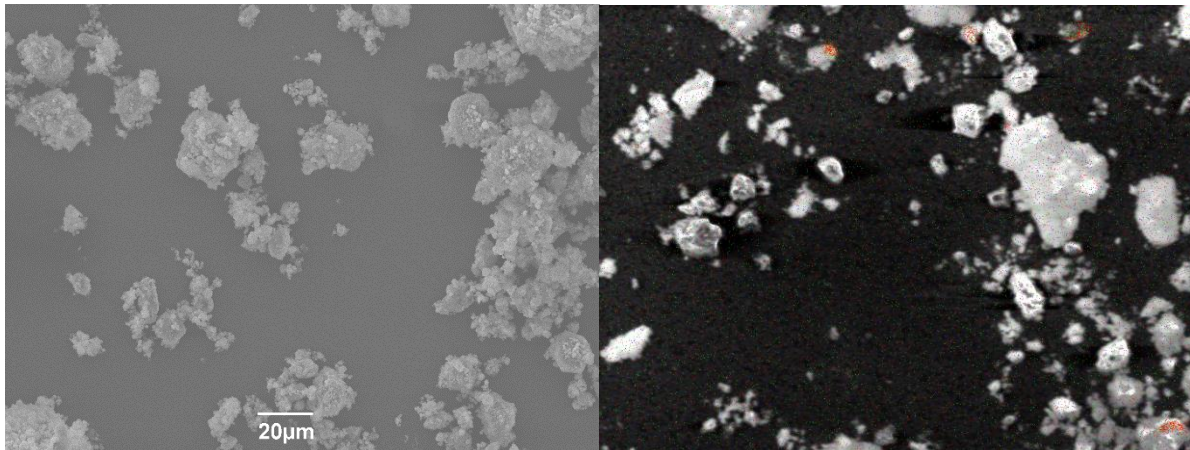


Abbildung 329: Rasterelektronenmikroskop bei 600-facher Vergrößerung (links) und EDX mit Eisen (rot), Nickel (blau) und Silizium (grün) der 10 wt.%  $\text{Fe}_2\text{NiSi}$  @  $\text{SiO}_2$  Probe (rechts).

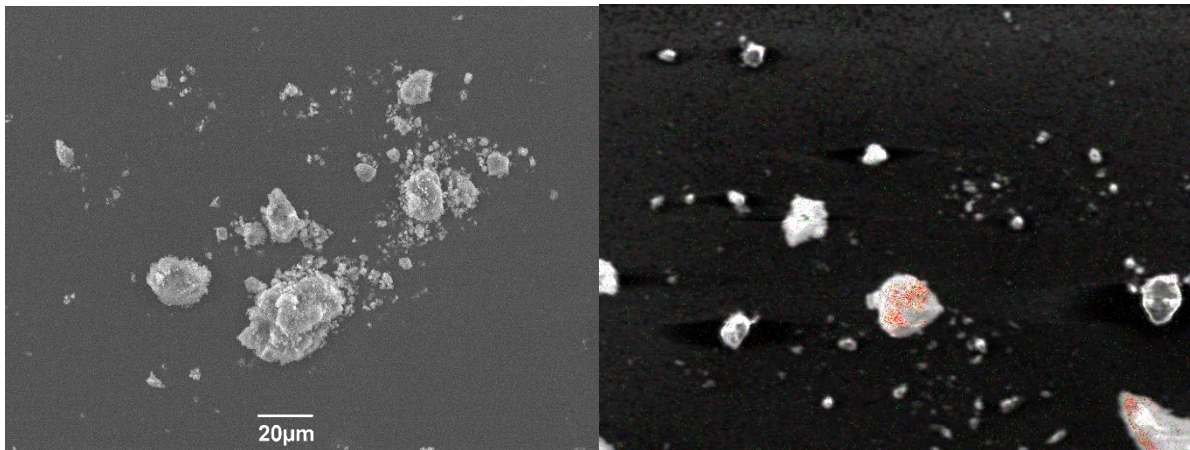


Abbildung 330: Rasterelektronenmikroskop bei 600-facher Vergrößerung (links) und EDX mit Eisen (rot), Nickel (blau) und Silizium (grün) der 10 wt.%  $\text{Fe}_2\text{NiSi}$  @  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Probe (rechts).

## $\text{Fe}_2\text{CrGa}$

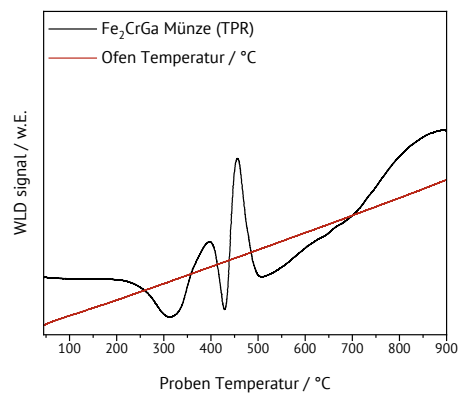


Abbildung 331: Temperaturprogrammierte Reduktion für die Herstellung des  $\text{Fe}_2\text{CrGa}$ .

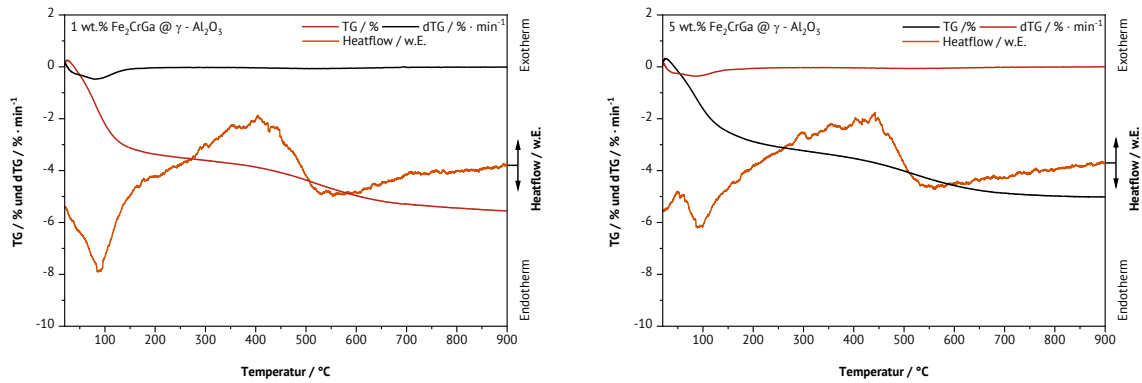


Abbildung 332: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 1 wt.%  $\text{Fe}_2\text{CrGa}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Trägermaterial und 5 wt.%  $\text{Fe}_2\text{CrGa}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Trägermaterial.

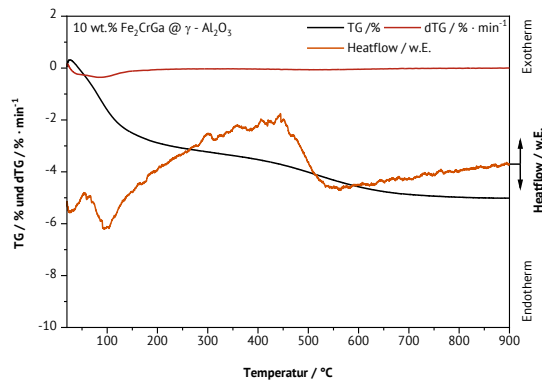


Abbildung 333: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 10 wt.%  $\text{Fe}_2\text{CrGa}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Trägermaterial.

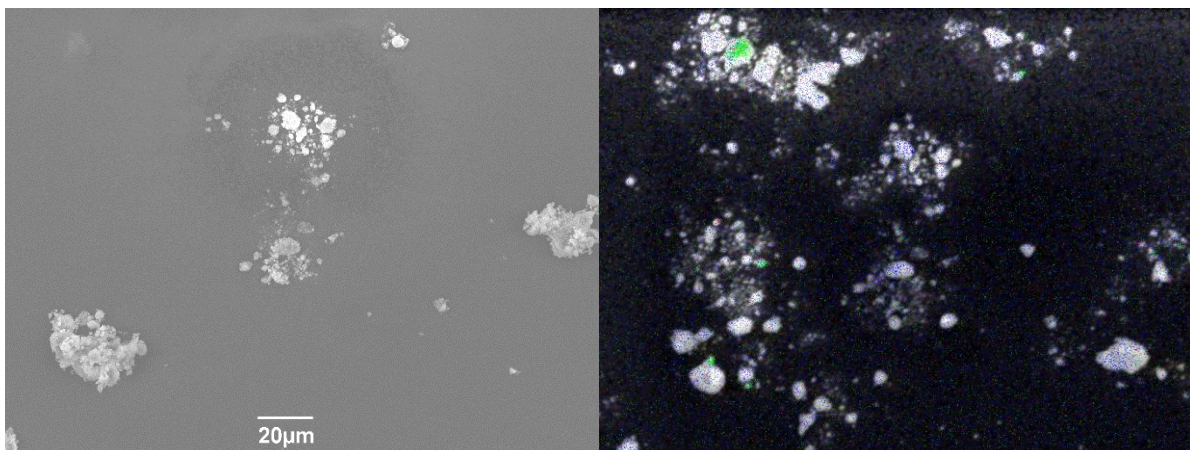


Abbildung 334: Rasterelektronenmikroskop bei 600-fache Vergrößerung (links) und EDX mit Eisen (rot), Chrome (blau) und Gallium (grün) der 10 wt.%  $\text{Fe}_2\text{CrGa}$  @  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Probe (rechts).

## Fe<sub>2</sub>CrSi

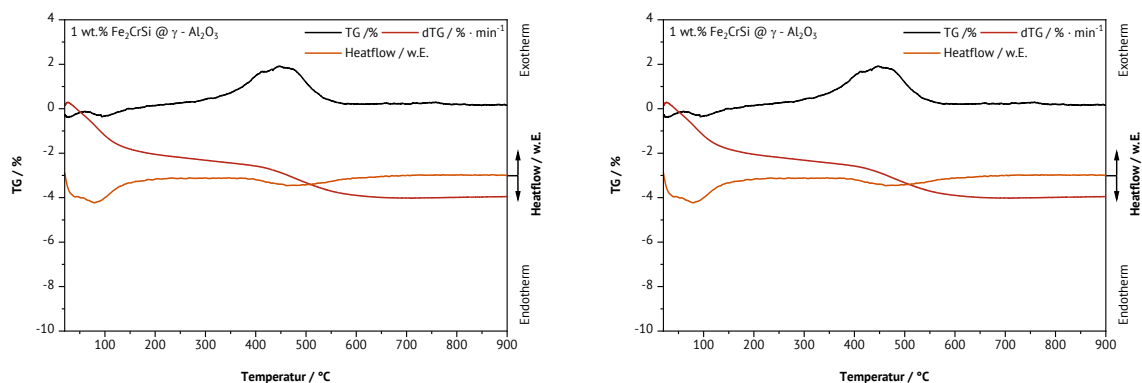


Abbildung 335: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 1 wt.% Fe<sub>2</sub>CrSi auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Trägermaterial und 5 wt.% Fe<sub>2</sub>CrSi auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Trägermaterial.

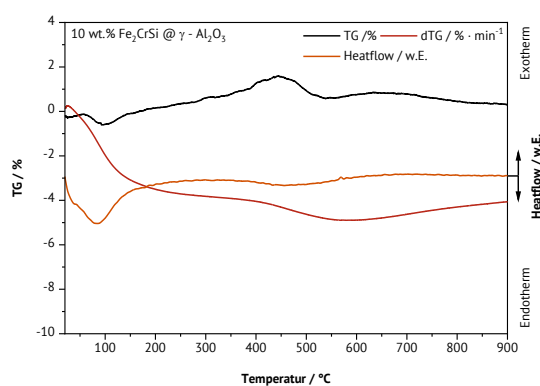


Abbildung 336: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 10 wt.% Fe<sub>2</sub>CrGa auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Trägermaterial.

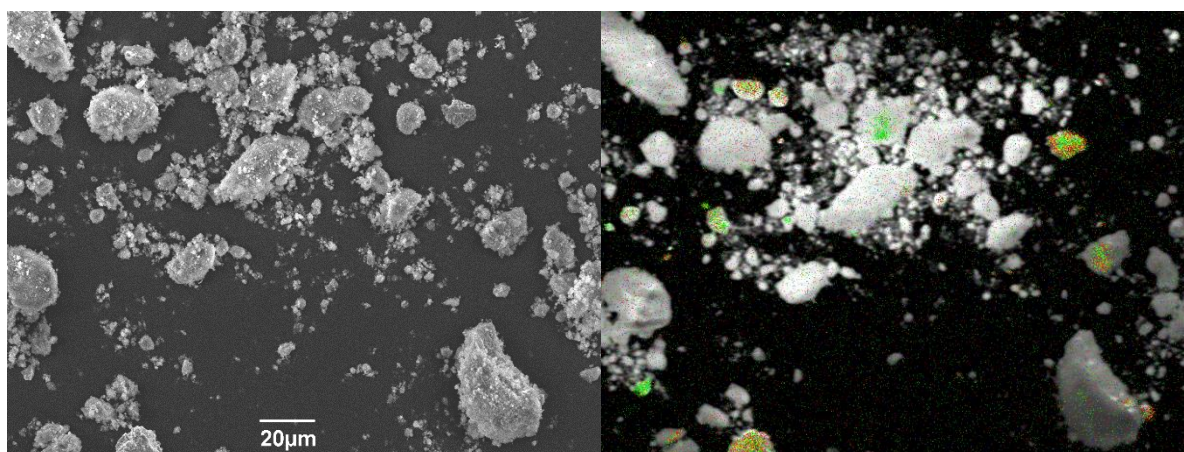


Abbildung 337: Rasterelektronenmikroskop bei 600-facher Vergrößerung (links) und EDX mit Eisen (rot), Chrome (blau) und Silizium (grün) der 10 wt.% Fe<sub>2</sub>CrSi @  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Probe (rechts).



### 8.7.1 Anhang Katalyse der Heusler aus der Gruppe $\text{Fe}_2\text{YZ}$

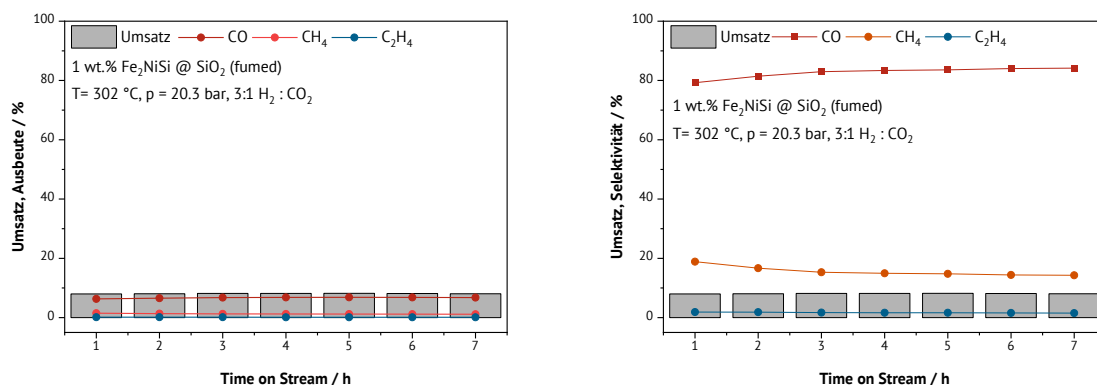


Abbildung 338: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt %  $\text{Fe}_2\text{NiSi}$ @ $\text{SiO}_2$  Katalysators bei  $300^\circ\text{C}$ .

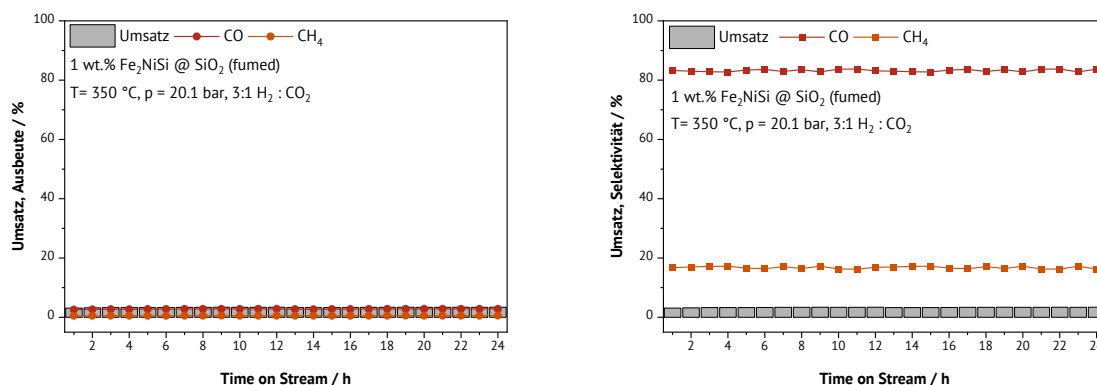


Abbildung 339: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt %  $\text{Fe}_2\text{NiSi}$ @ $\text{SiO}_2$  Katalysators bei  $350^\circ\text{C}$ .

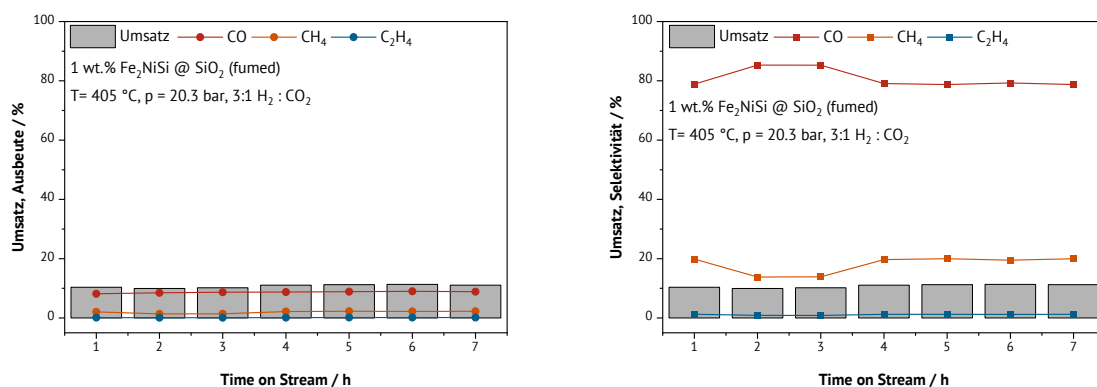


Abbildung 340: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt %  $\text{Fe}_2\text{NiSi}$ @ $\text{SiO}_2$  Katalysators bei  $400^\circ\text{C}$ .

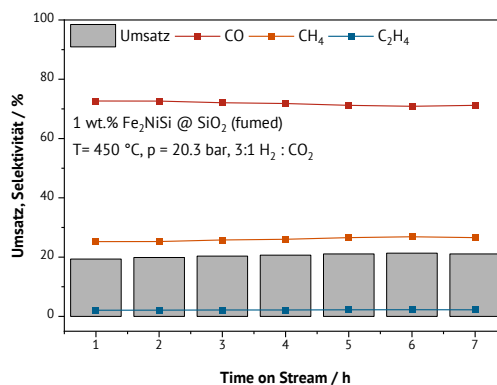
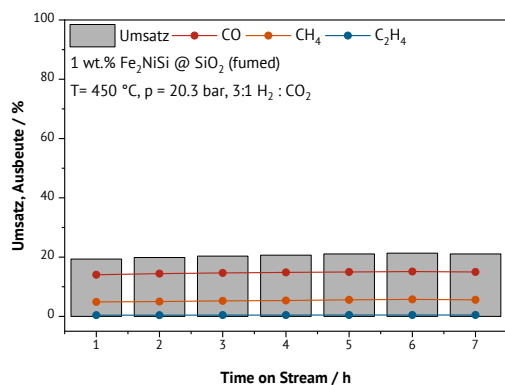


Abbildung 341: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Fe<sub>2</sub>NiSi@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 450 °C.

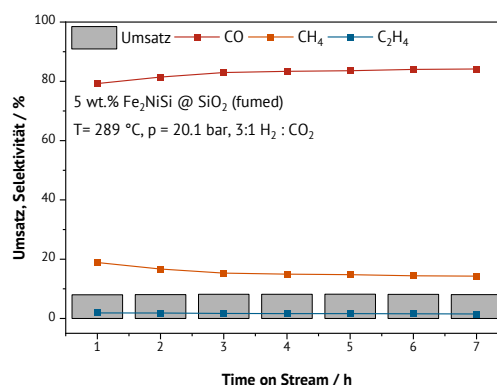
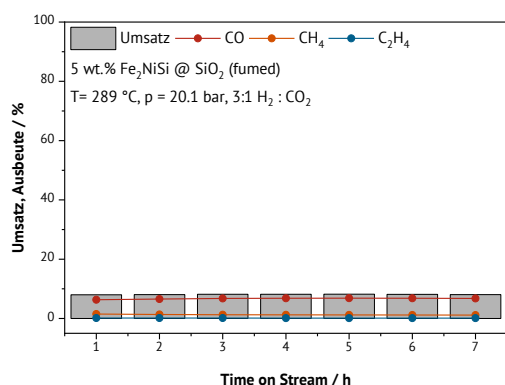


Abbildung 342: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe<sub>2</sub>NiSi@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 289 °C.

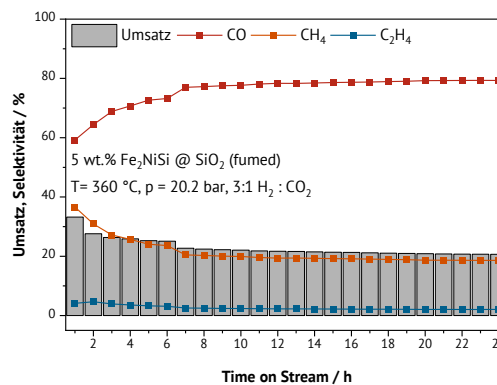
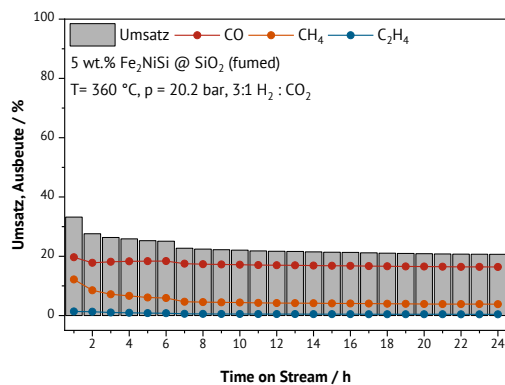


Abbildung 343: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe<sub>2</sub>NiSi@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 360 °C.

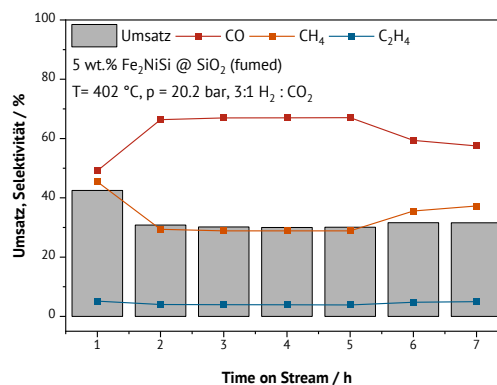
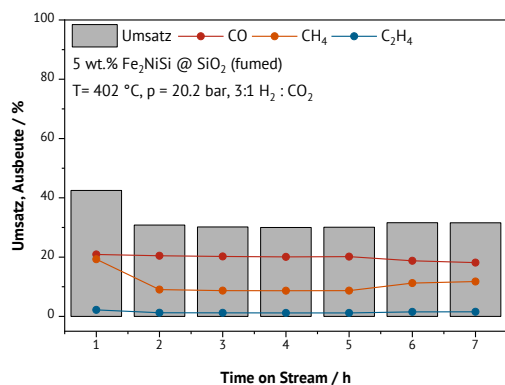


Abbildung 344: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe<sub>2</sub>NiSi@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 402 °C.

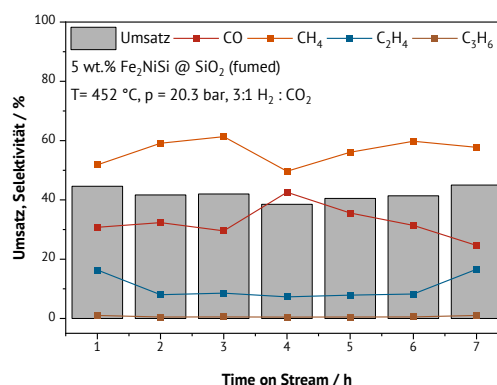
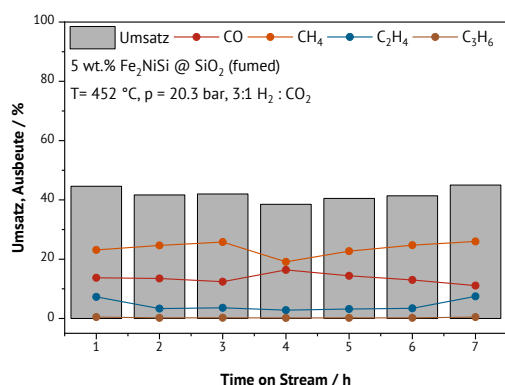


Abbildung 345: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe<sub>2</sub>NiSi@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 452 °C.

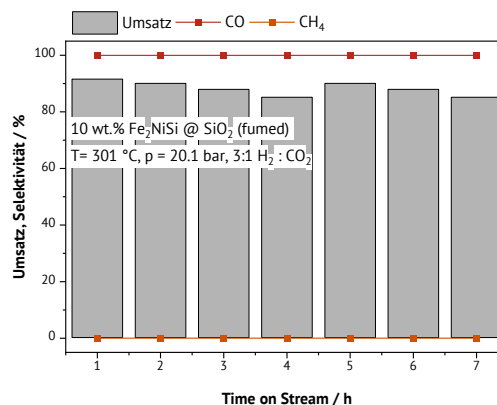
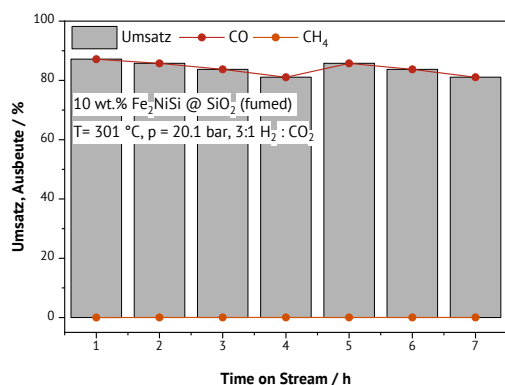


Abbildung 346: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Fe<sub>2</sub>NiSi@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 301 °C.

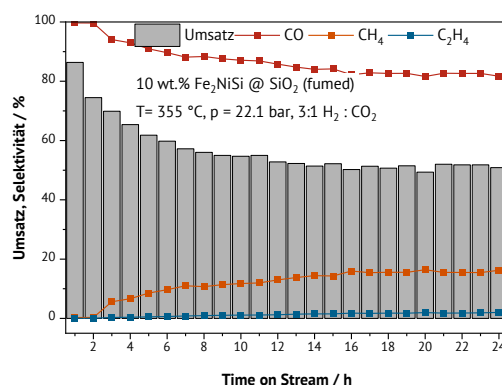
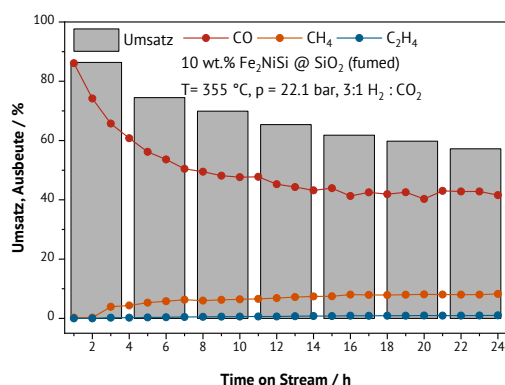


Abbildung 347: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt %  $\text{Fe}_2\text{NiSi}$ @ $\text{SiO}_2$  Katalysators bei 355 °C.

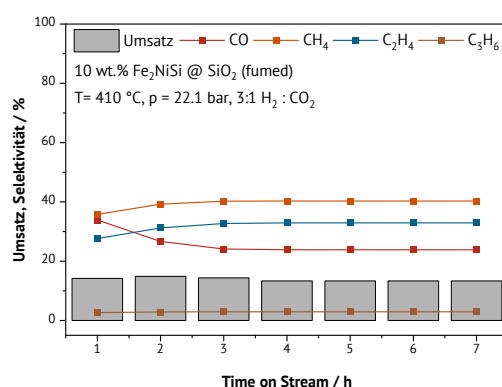
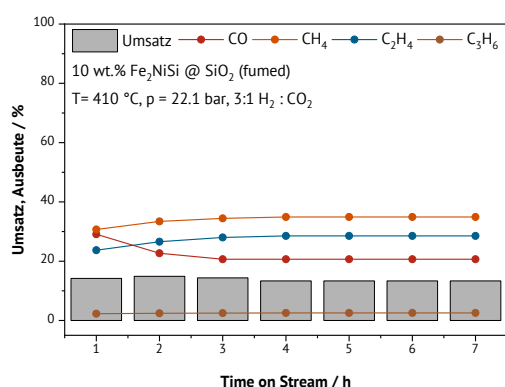


Abbildung 348: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt %  $\text{Fe}_2\text{NiSi}$ @ $\text{SiO}_2$  Katalysators bei 410 °C.

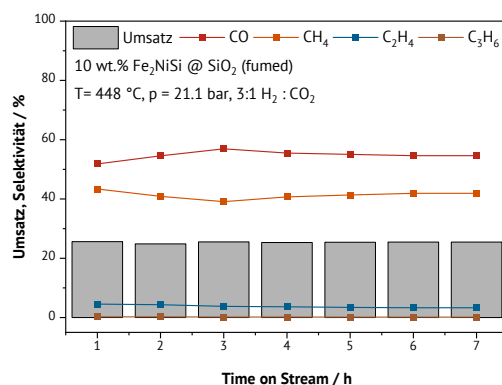
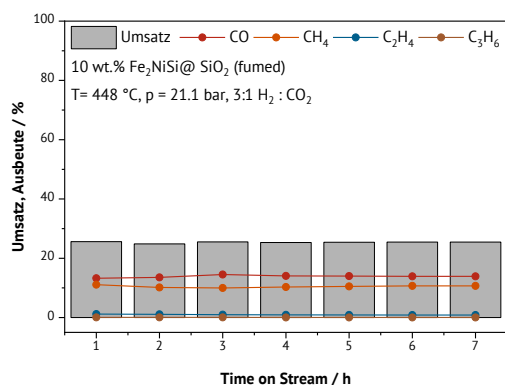


Abbildung 349: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt %  $\text{Fe}_2\text{NiSi}$ @ $\text{SiO}_2$  Katalysators bei 448 °C.

## Fe<sub>2</sub>NiGa

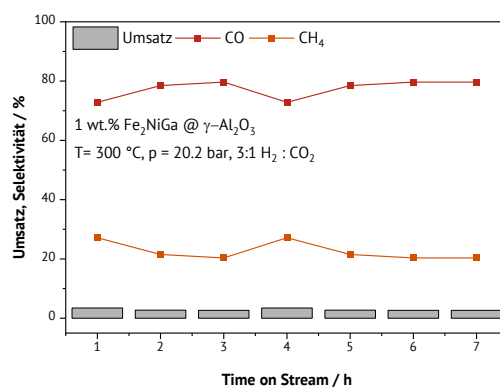
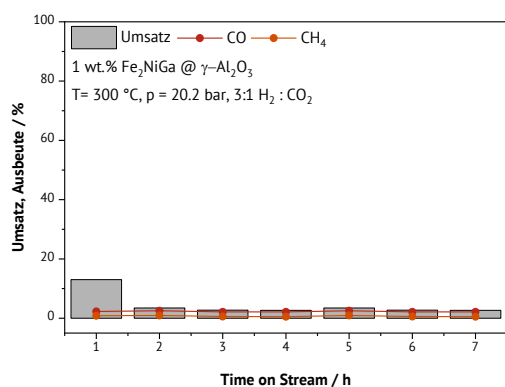


Abbildung 350: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 300 °C.

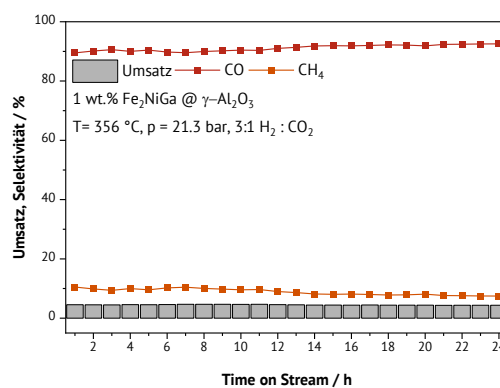
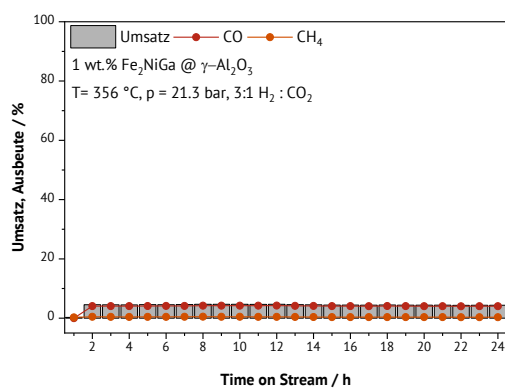


Abbildung 351: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 356 °C.

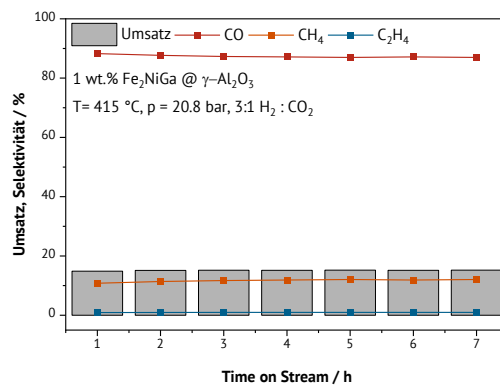
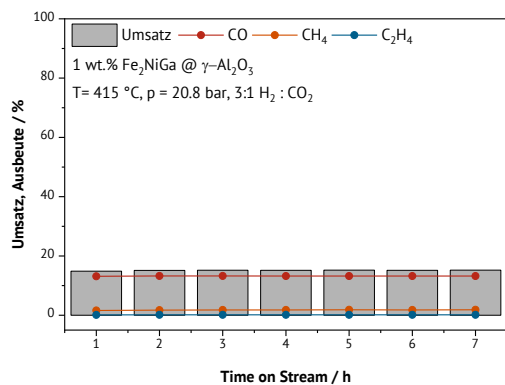


Abbildung 352: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 415 °C.



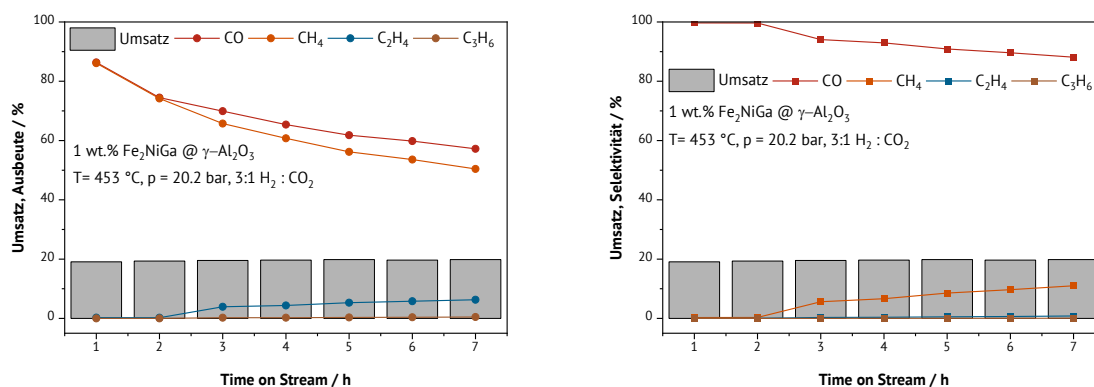


Abbildung 353: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 453 °C.

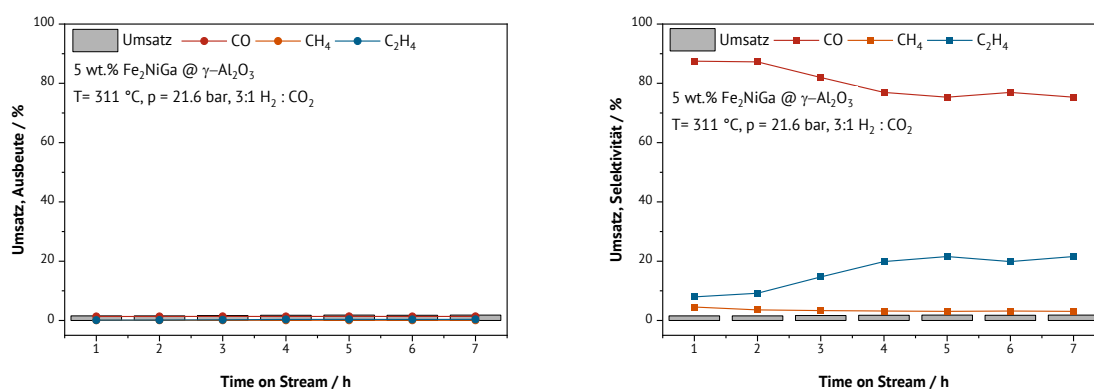


Abbildung 354: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 311 °C.

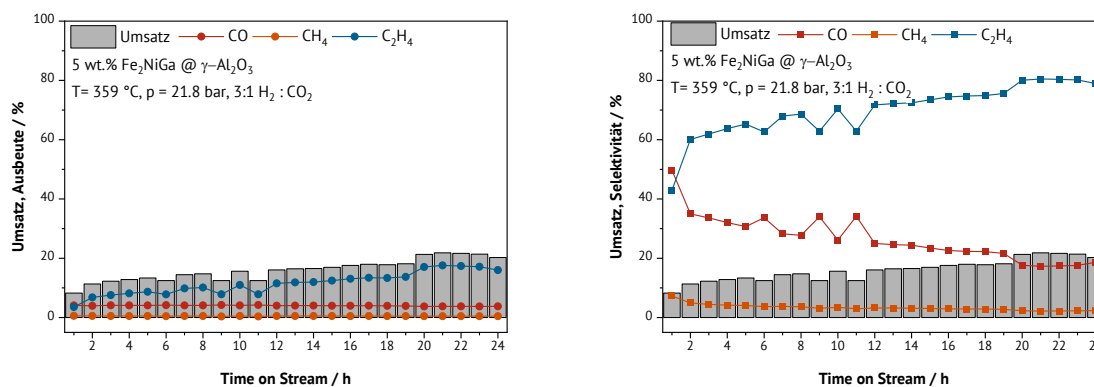


Abbildung 355: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 359 °C.

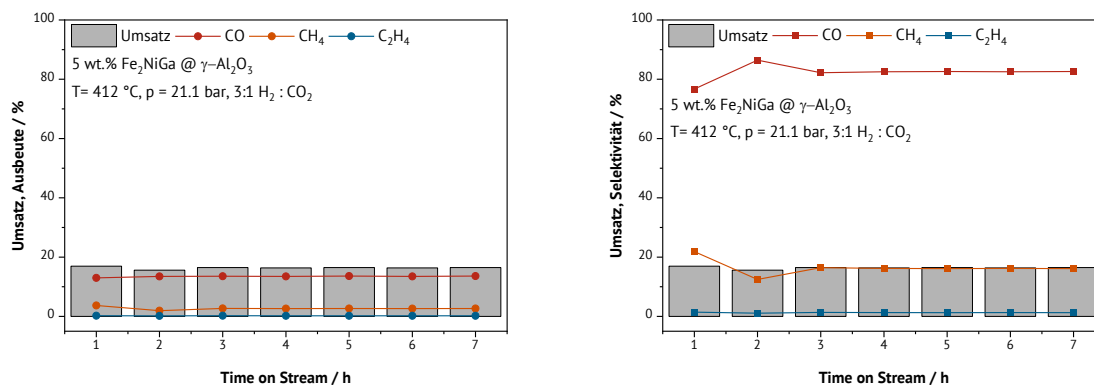


Abbildung 356: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 412 °C.

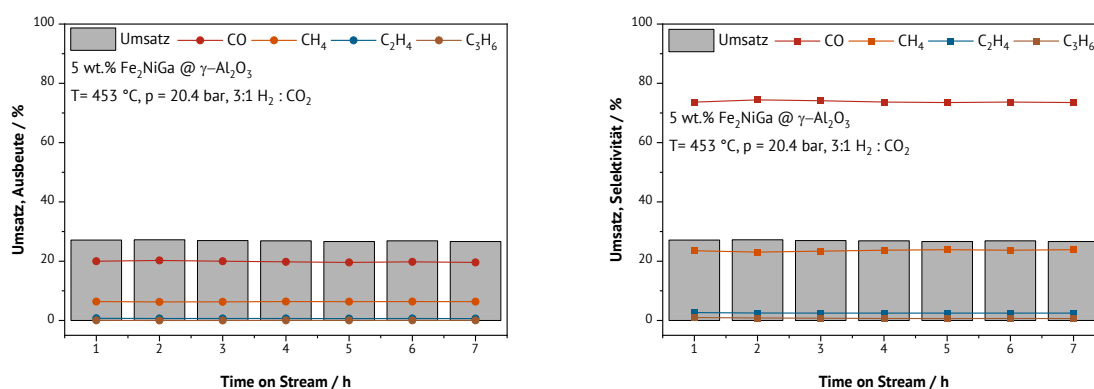


Abbildung 357: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 453 °C.

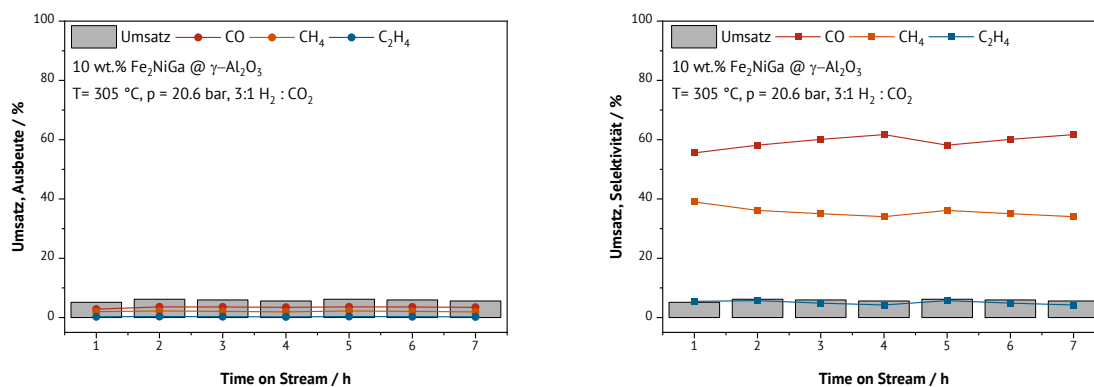


Abbildung 358: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 305 °C.

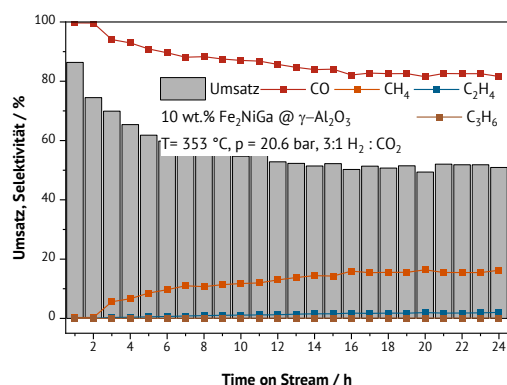
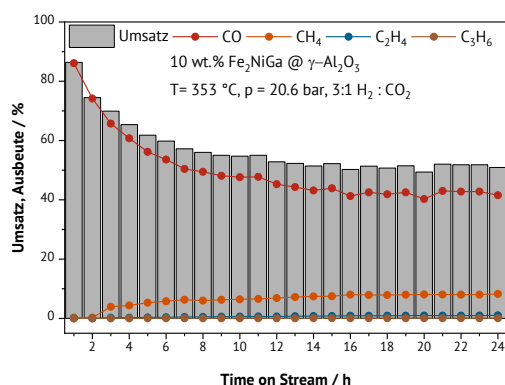


Abbildung 359: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 353 °C.

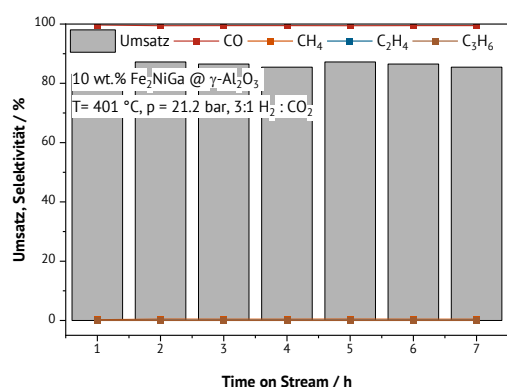
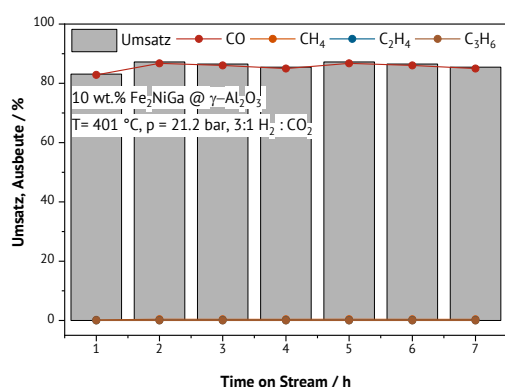


Abbildung 360: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 401 °C.

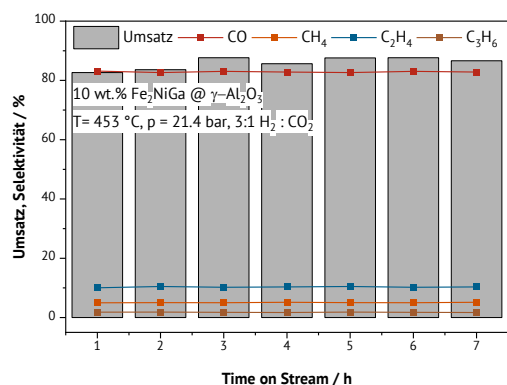
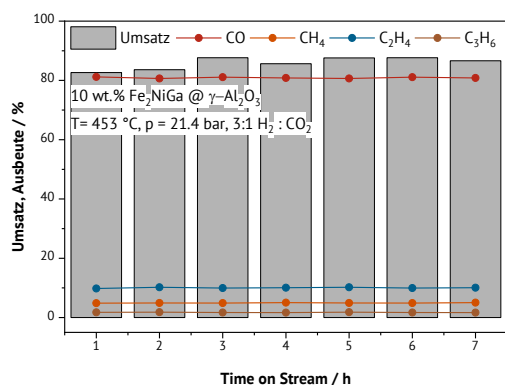


Abbildung 361: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 453 °C.

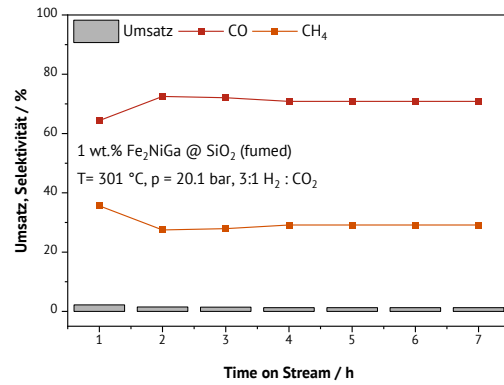
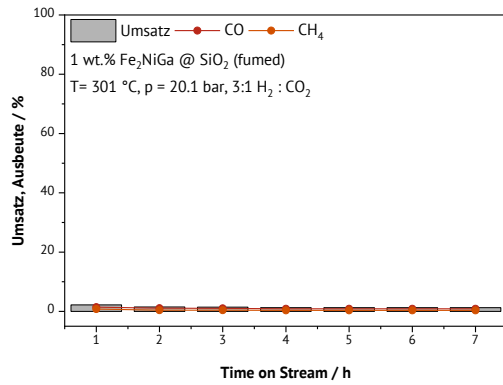


Abbildung 362: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt %  $\text{Fe}_2\text{NiGa}@ \text{SiO}_2$  Katalysators bei 301 °C.

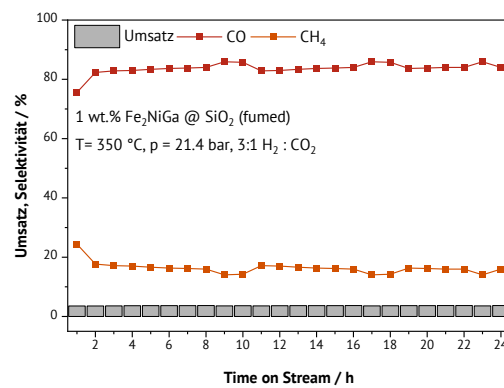
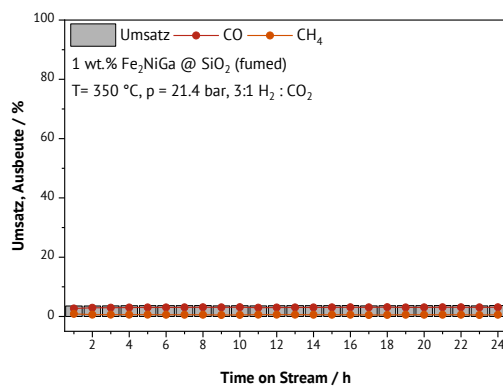


Abbildung 363: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt %  $\text{Fe}_2\text{NiGa}@ \text{SiO}_2$  Katalysators bei 350 °C.

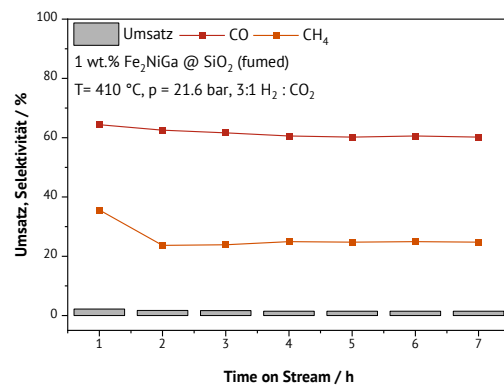
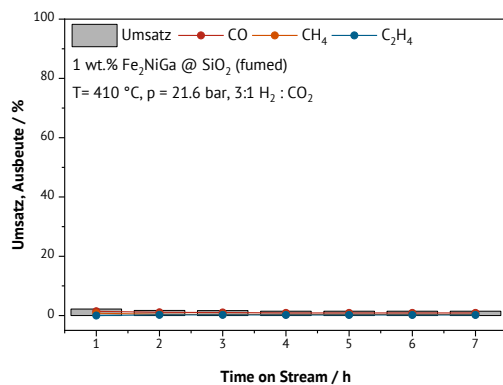


Abbildung 364: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt %  $\text{Fe}_2\text{NiGa}@ \text{SiO}_2$  Katalysators bei 410 °C.

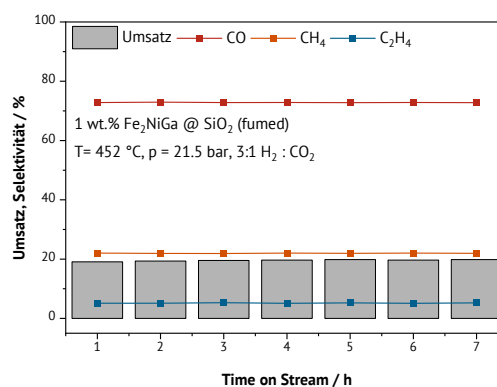
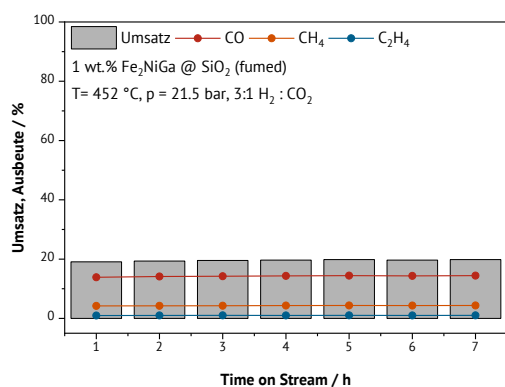


Abbildung 365: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 452 °C.

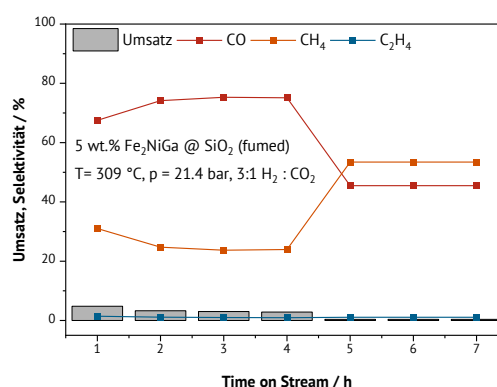
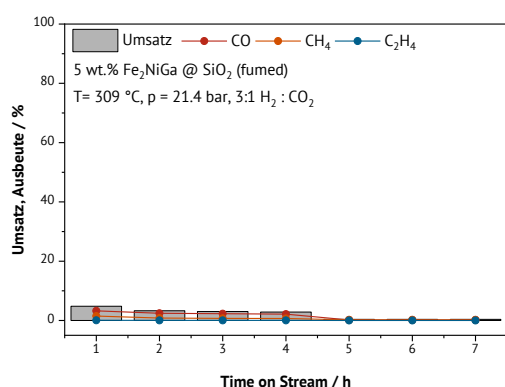


Abbildung 366: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 309 °C.

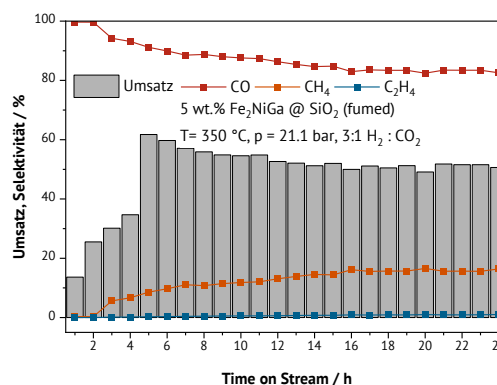
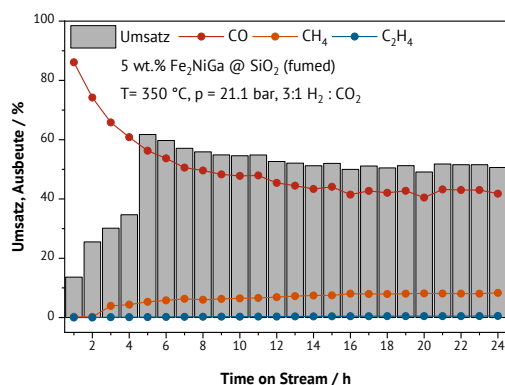


Abbildung 367: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 350 °C.

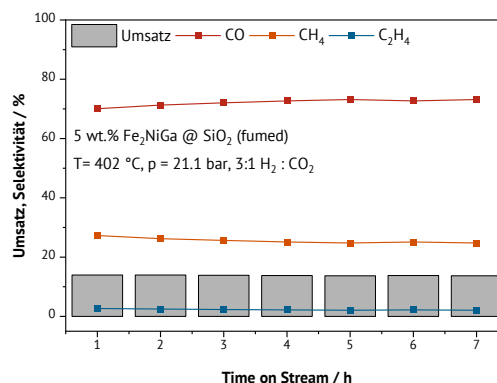
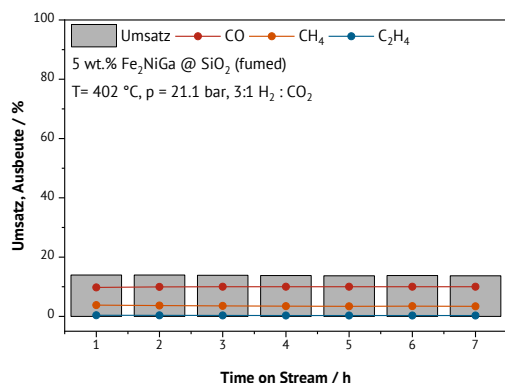


Abbildung 368: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 402 °C.

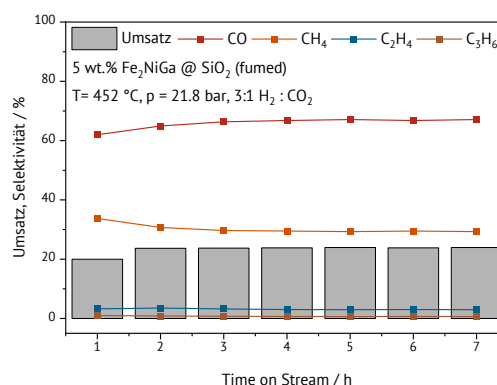
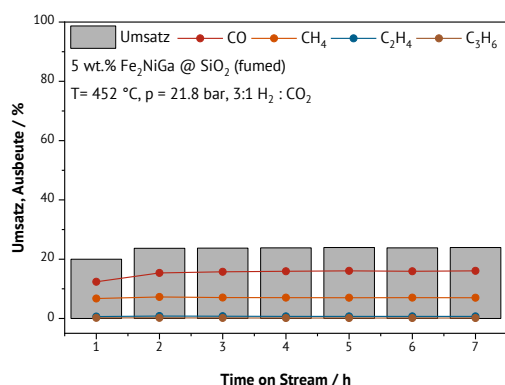


Abbildung 369: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 452 °C.

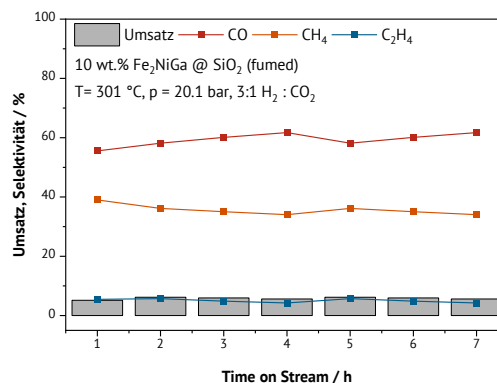
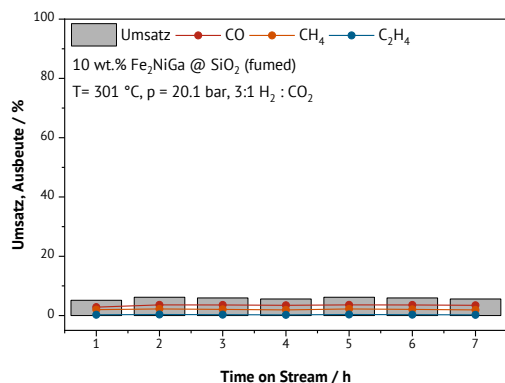


Abbildung 370: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 301 °C.

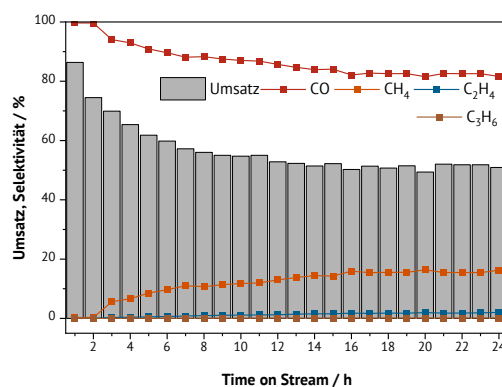
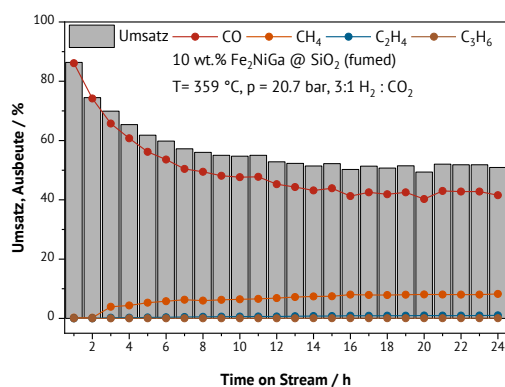


Abbildung 371: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 359 °C.

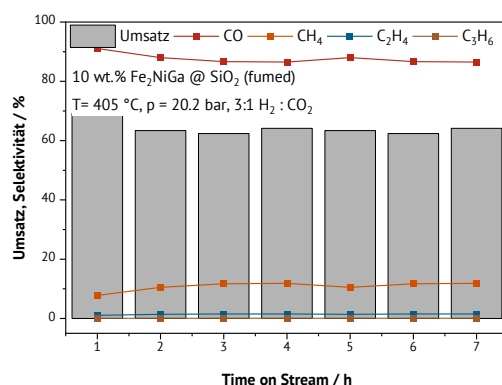
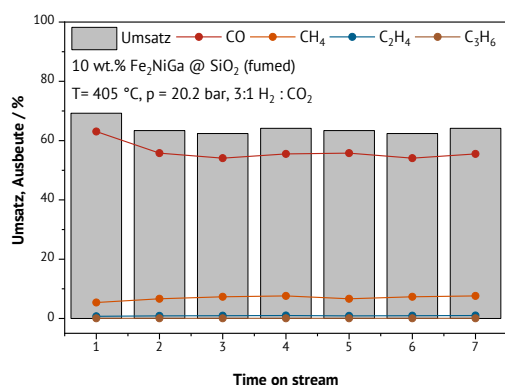


Abbildung 372: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 405 °C.

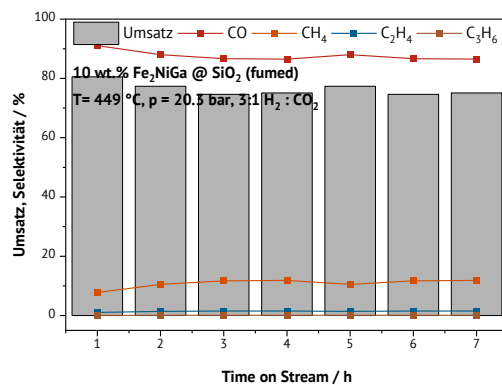
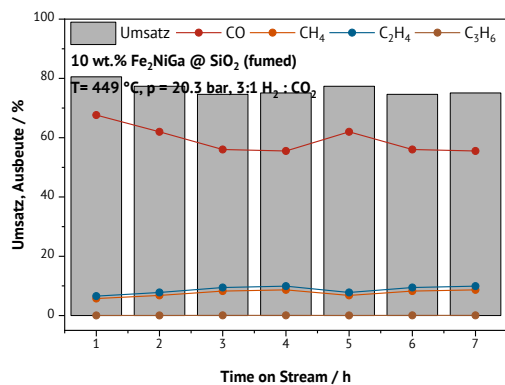


Abbildung 373: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 449 °C.

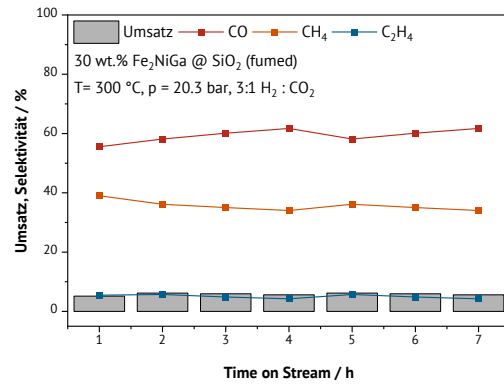
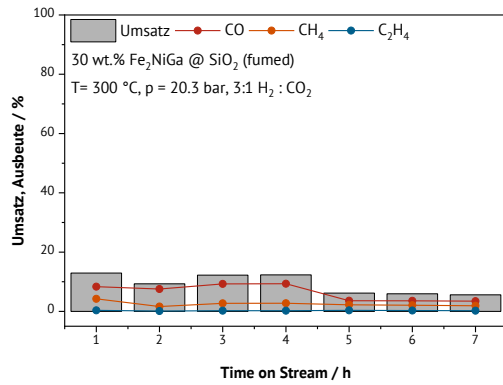


Abbildung 374: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 30 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 300 °C.

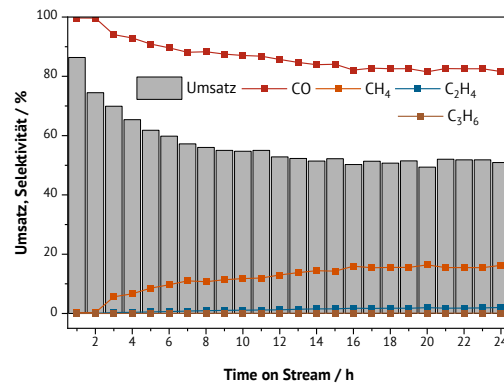
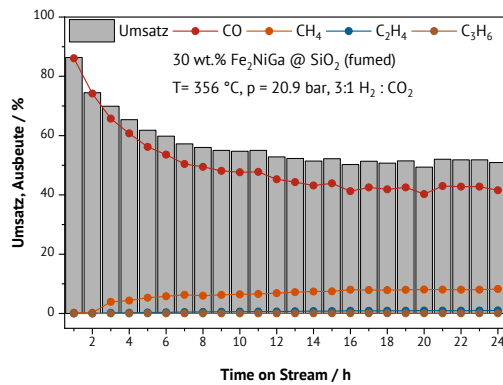


Abbildung 375: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 30 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 356 °C.

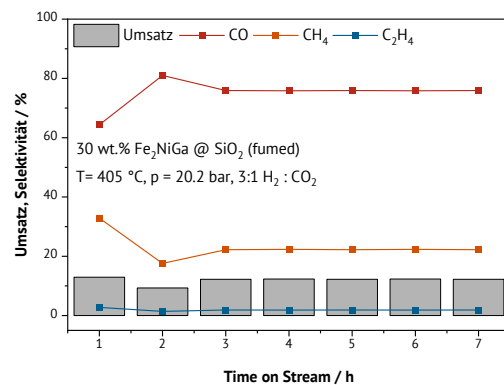
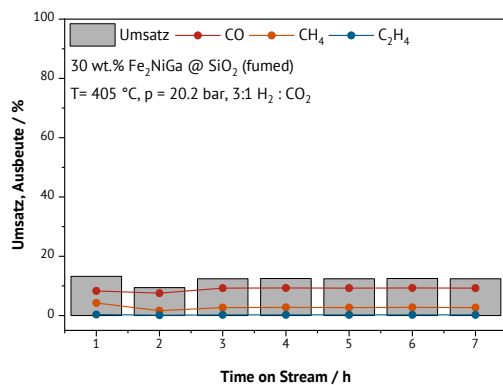


Abbildung 376: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 30 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 405 °C.



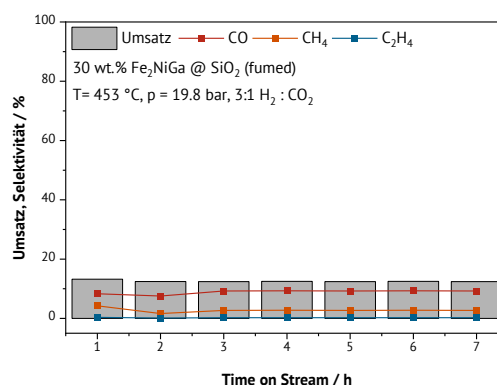
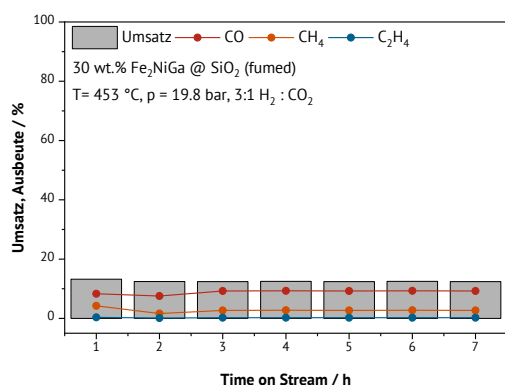


Abbildung 377: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 30 wt %  $\text{Fe}_2\text{NiGa}@ \text{SiO}_2$  Katalysators bei  $453^\circ\text{C}$ .

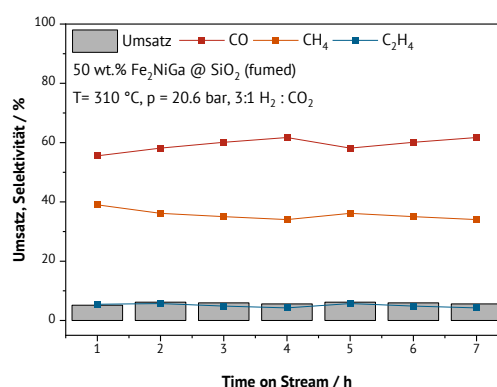
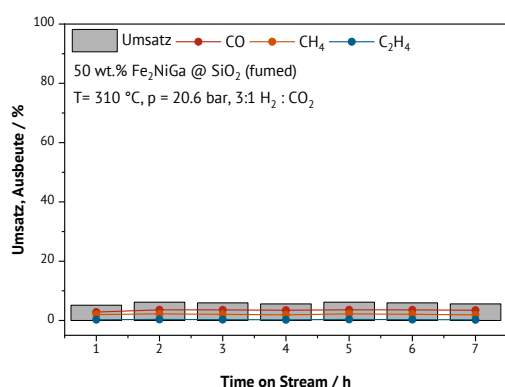


Abbildung 378: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 50 wt %  $\text{Fe}_2\text{NiGa}@ \text{SiO}_2$  Katalysators bei  $310^\circ\text{C}$ .

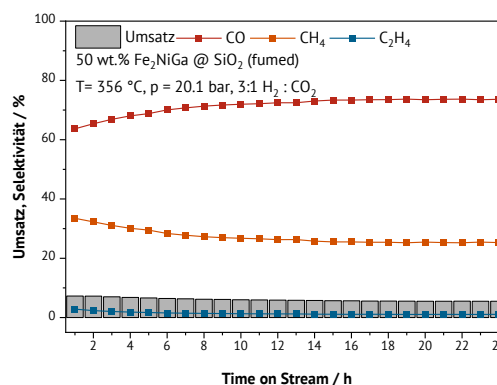
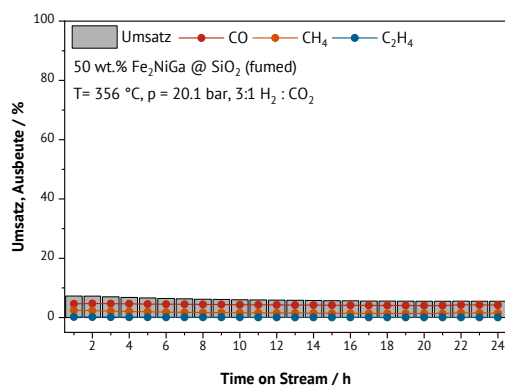


Abbildung 379: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 50 wt %  $\text{Fe}_2\text{NiGa}@ \text{SiO}_2$  Katalysators bei  $356^\circ\text{C}$ .

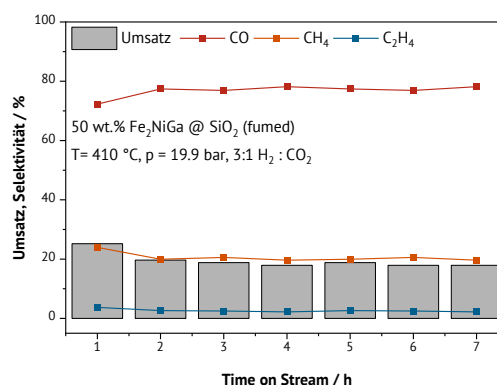
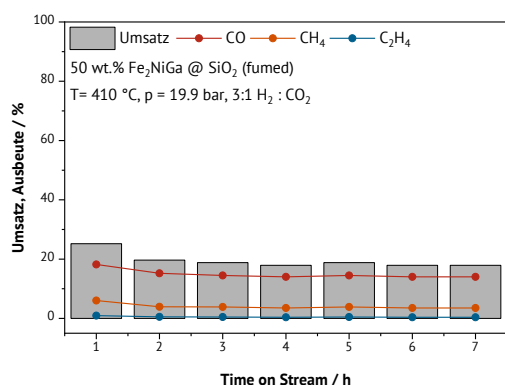


Abbildung 380: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 50 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 410 °C.

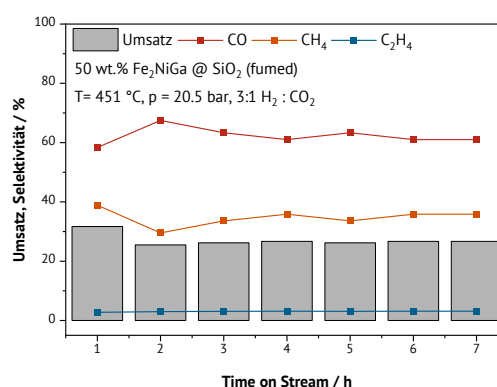
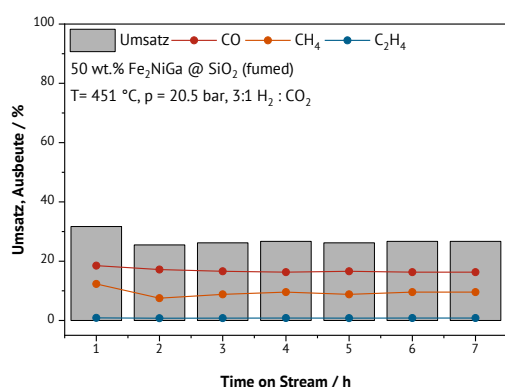


Abbildung 381: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 50 wt % Fe<sub>2</sub>NiGa@SiO<sub>2</sub> Katalysators bei 451 °C.

## Fe<sub>2</sub>CrGa

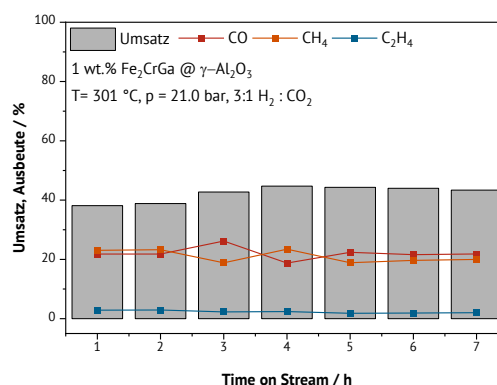
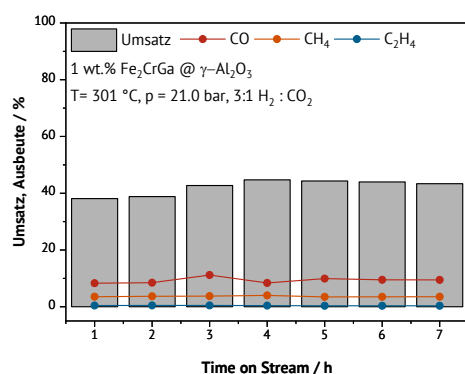


Abbildung 382: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Fe<sub>2</sub>CrGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 301 °C.

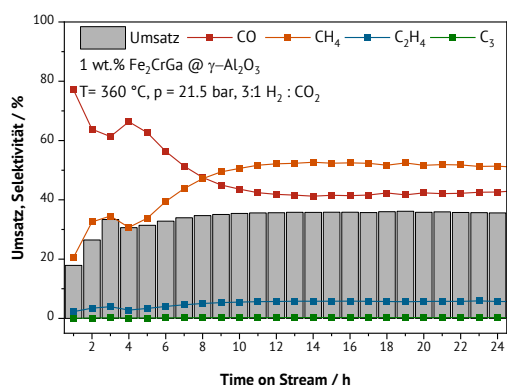
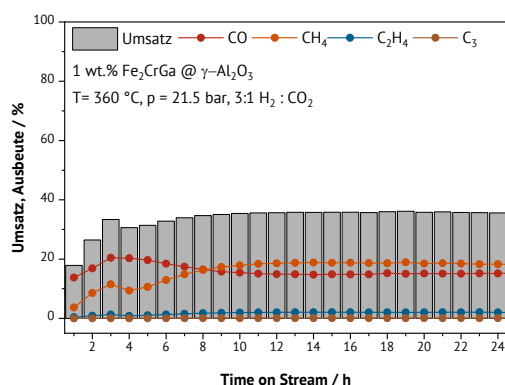


Abbildung 383: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Fe<sub>2</sub>CrGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 360 °C.

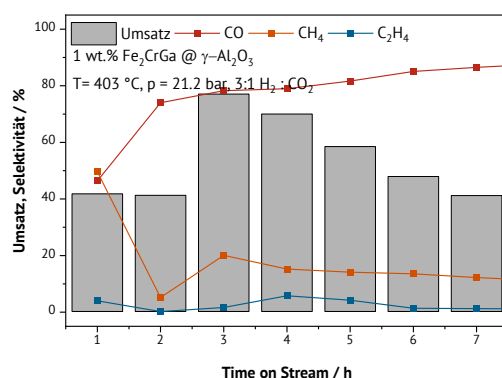
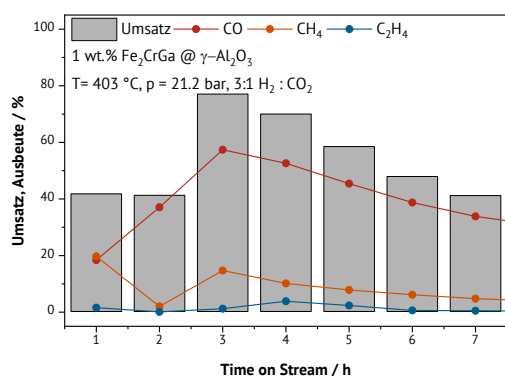


Abbildung 384: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Fe<sub>2</sub>CrGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 403 °C.

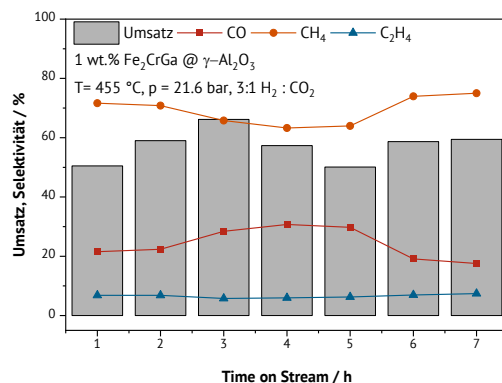
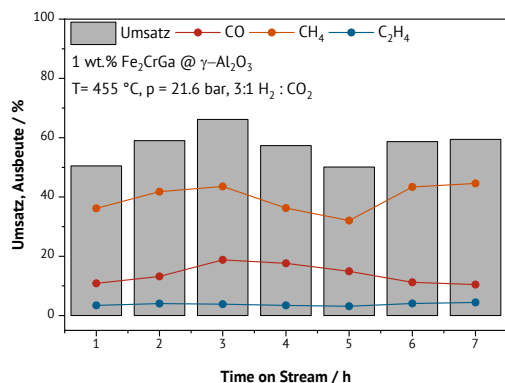


Abbildung 385: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Fe<sub>2</sub>CrGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 455 °C.

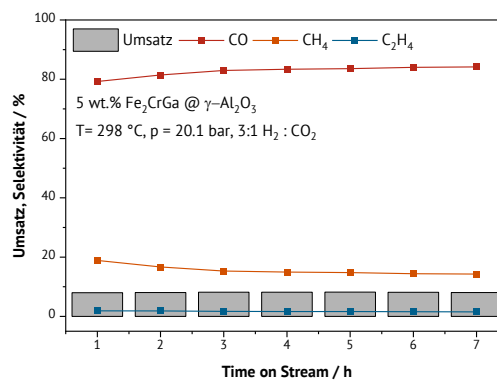
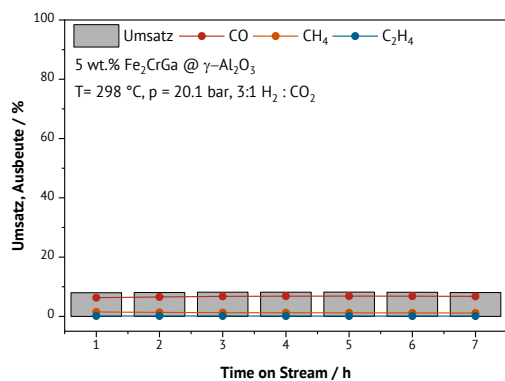


Abbildung 386: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe<sub>2</sub>CrGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 298 °C.

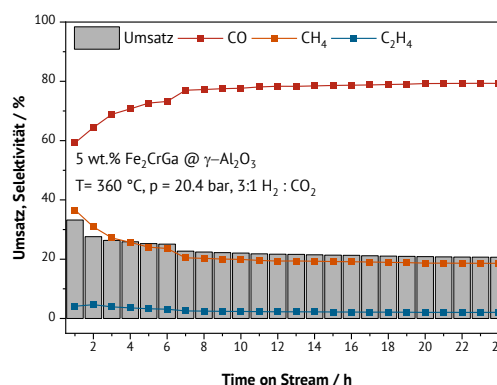
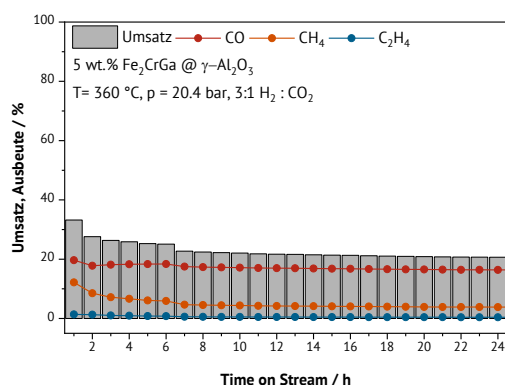


Abbildung 387: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe<sub>2</sub>CrGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 360 °C.

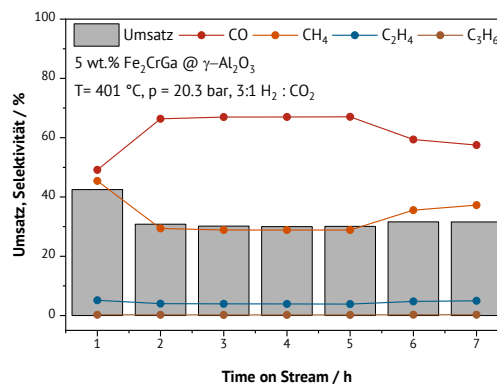
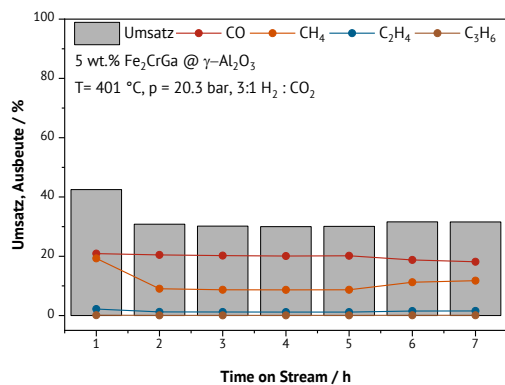


Abbildung 388: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe<sub>2</sub>CrGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 401 °C.

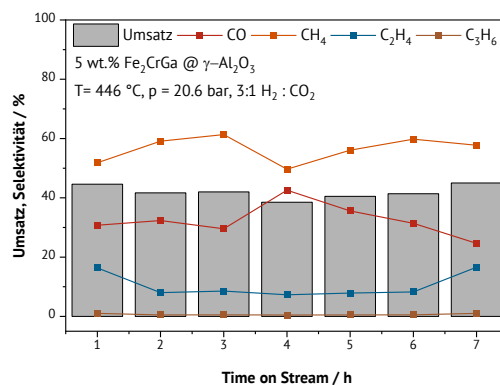
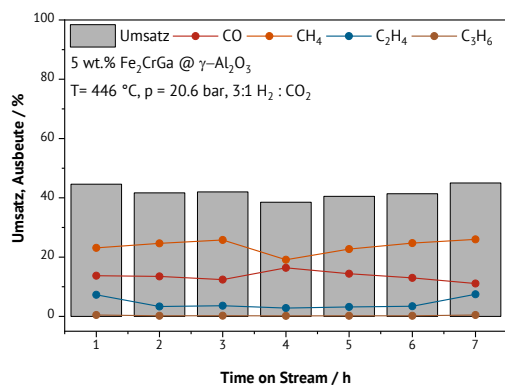


Abbildung 389: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe<sub>2</sub>CrGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 446 °C.

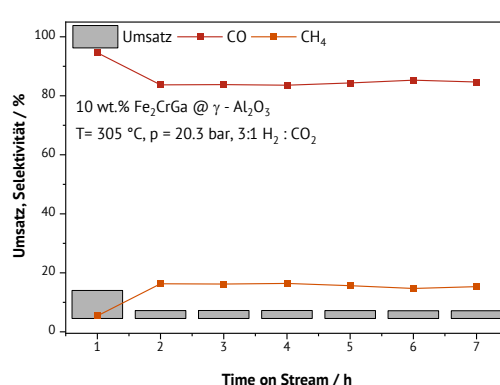
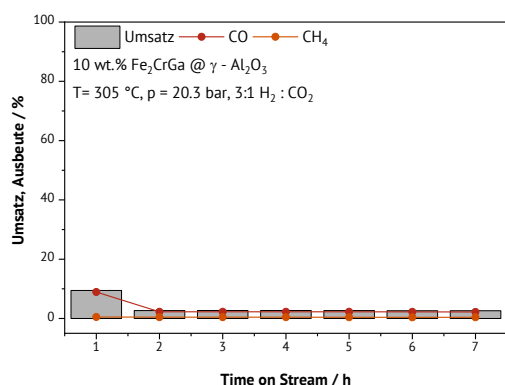


Abbildung 390: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Fe<sub>2</sub>CrGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 305 °C.

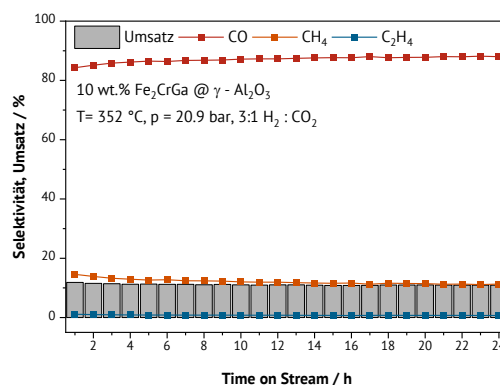
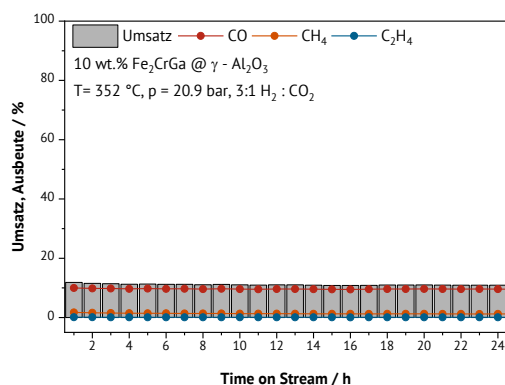


Abbildung 391: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Fe<sub>2</sub>CrGa@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 352 °C.

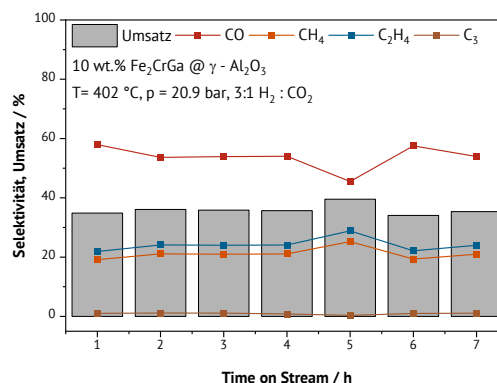
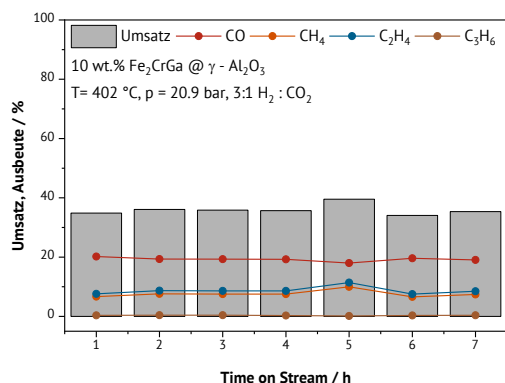


Abbildung 392: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt %  $\text{Fe}_2\text{CrGa}$ @ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei  $402^\circ\text{C}$ .

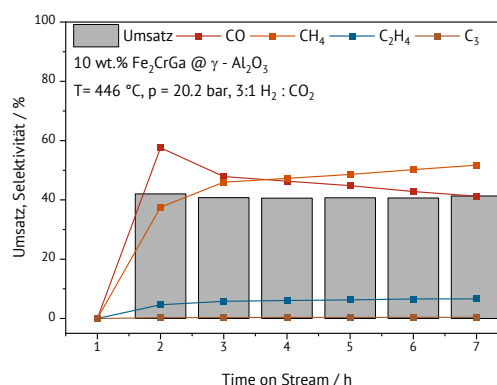
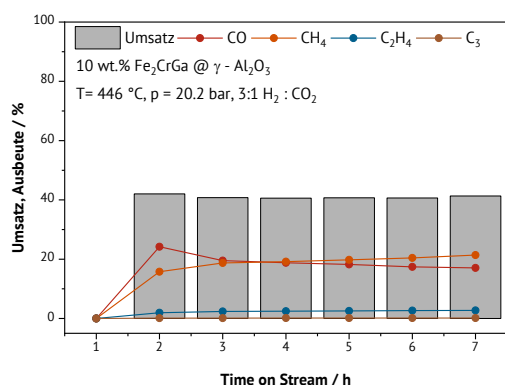


Abbildung 393: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt %  $\text{Fe}_2\text{CrGa}$ @ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei  $446^\circ\text{C}$ .

## $\text{Fe}_2\text{CrSi}$

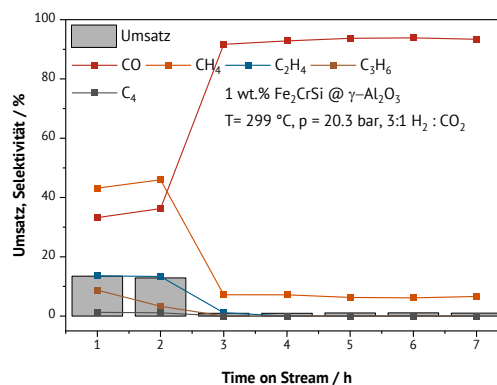
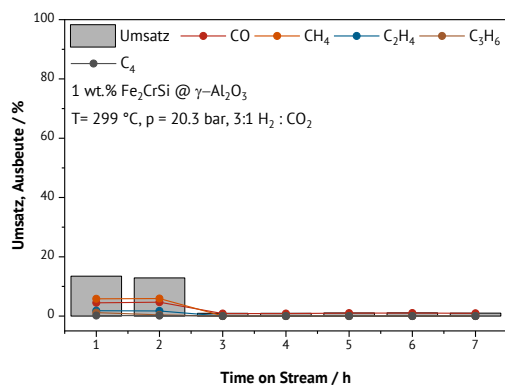


Abbildung 394: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt %  $\text{Fe}_2\text{CrSi}$ @ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei  $299^\circ\text{C}$ .

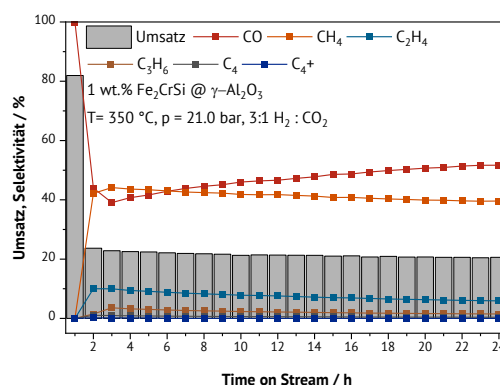
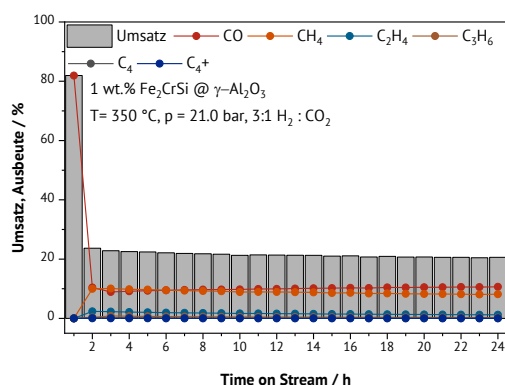


Abbildung 395: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt %  $\text{Fe}_2\text{CrSi}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei  $350^\circ\text{C}$ .

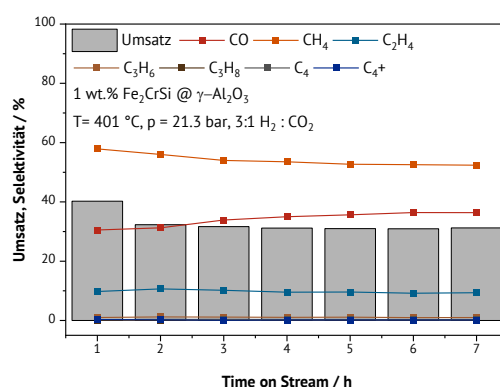
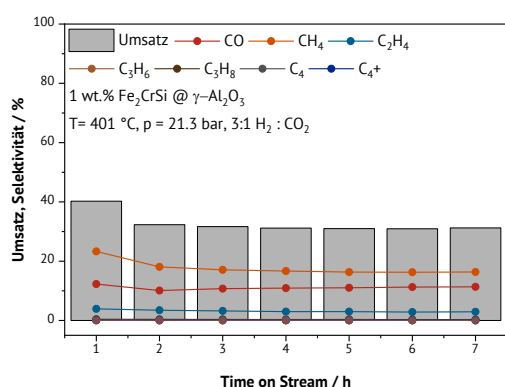


Abbildung 396: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt %  $\text{Fe}_2\text{CrSi}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei  $401^\circ\text{C}$ .

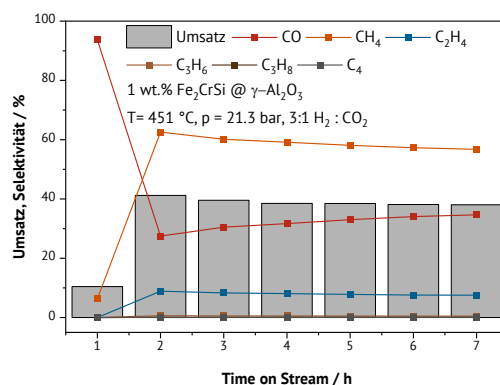
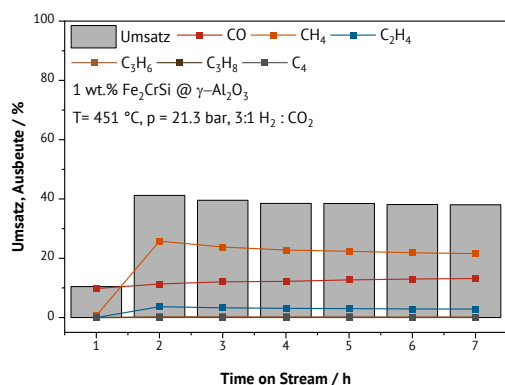


Abbildung 397: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt %  $\text{Fe}_2\text{CrSi}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei  $451^\circ\text{C}$ .

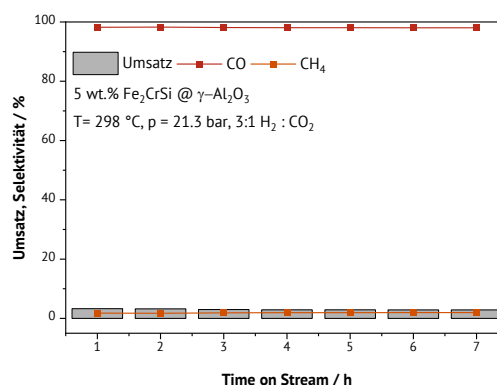
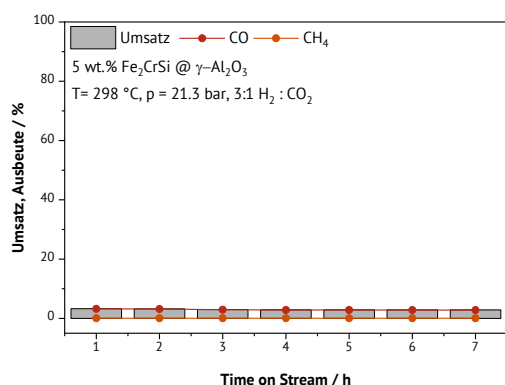


Abbildung 398: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe<sub>2</sub>CrSi@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 298 °C.

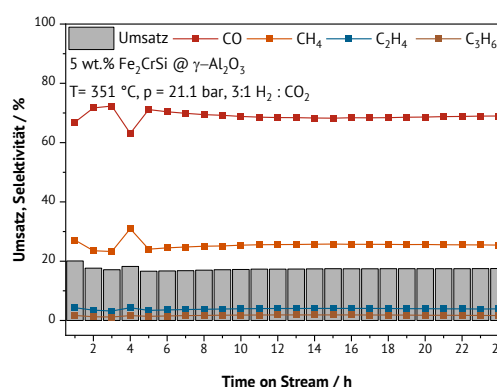
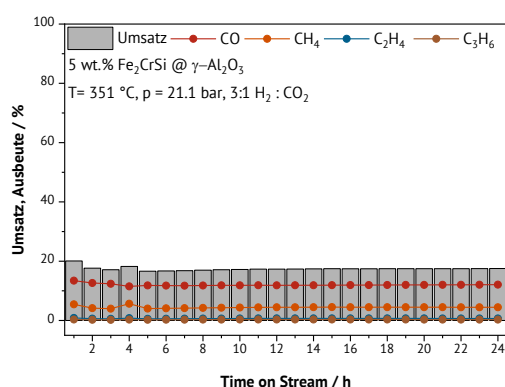


Abbildung 399: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe<sub>2</sub>CrSi@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 351 °C.

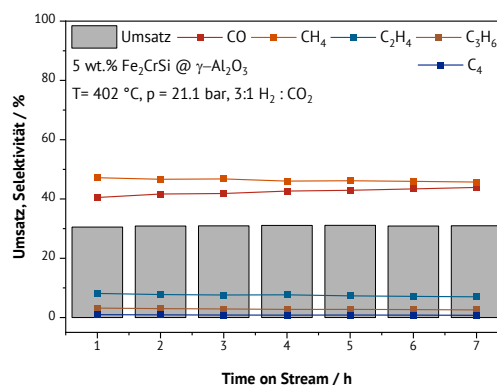
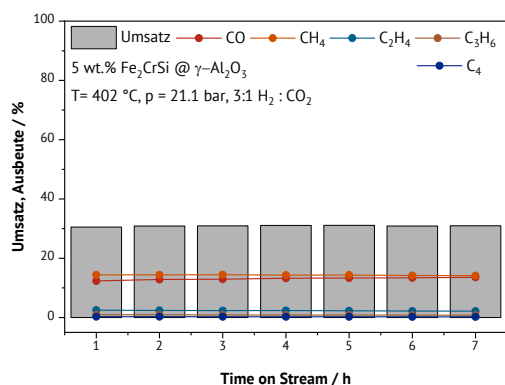


Abbildung 400: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe<sub>2</sub>CrSi@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 402 °C.



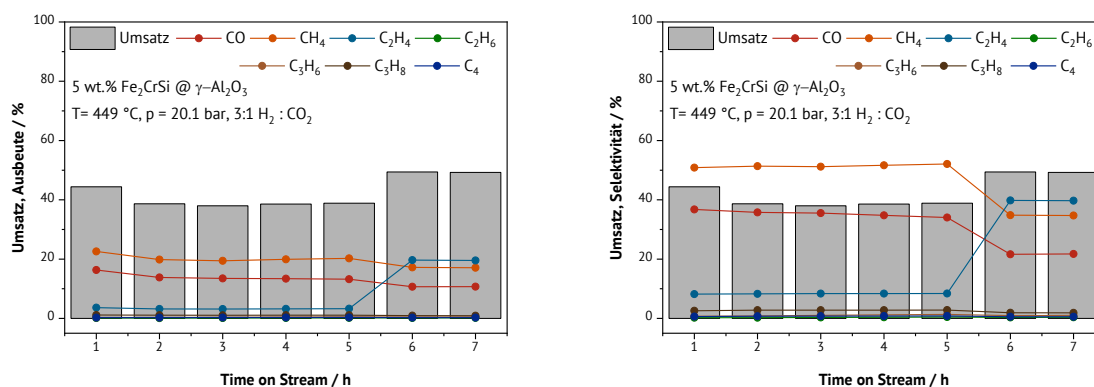


Abbildung 401: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Fe<sub>2</sub>CrSi@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 449 °C.

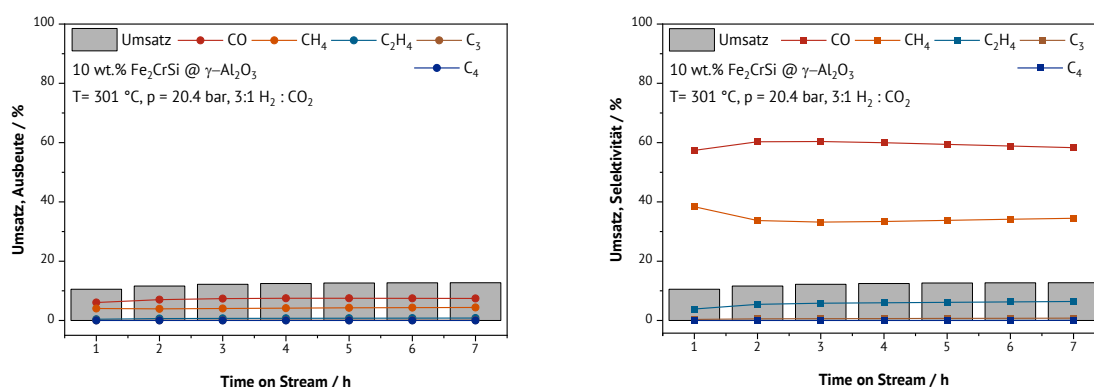


Abbildung 402: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Fe<sub>2</sub>CrSi@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 301 °C.

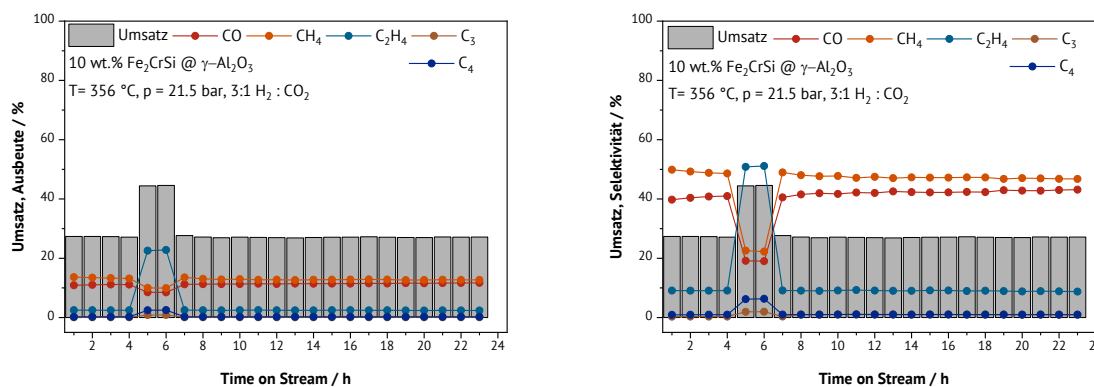


Abbildung 403: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Fe<sub>2</sub>CrSi@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 356 °C.

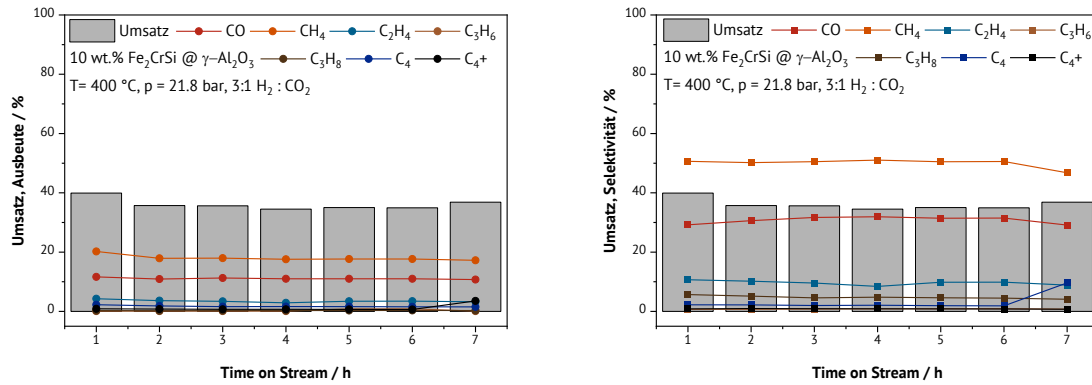


Abbildung 404: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Fe<sub>2</sub>CrSi@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 400 °C.

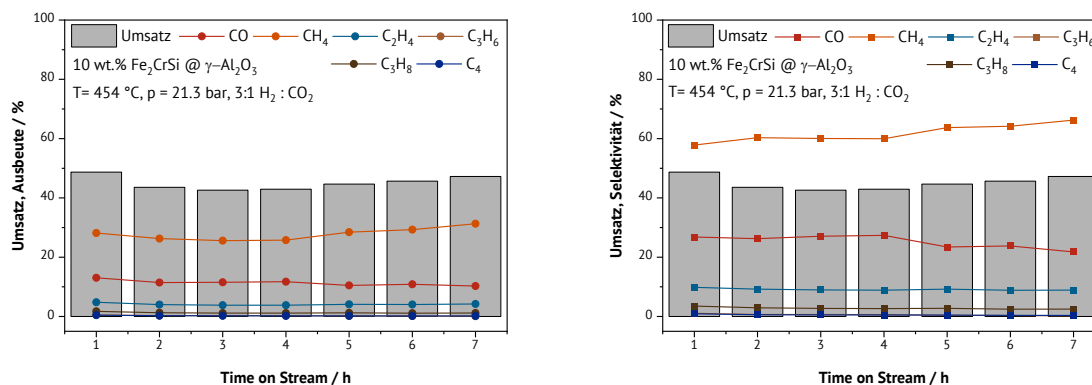


Abbildung 405: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Fe<sub>2</sub>CrSi@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 454 °C.

## 8.8 Anhang zur Herstellung von Heuslern der Gruppe Co<sub>2</sub>YZ und X<sub>2</sub>CoZ

### Co<sub>2</sub>FeSi

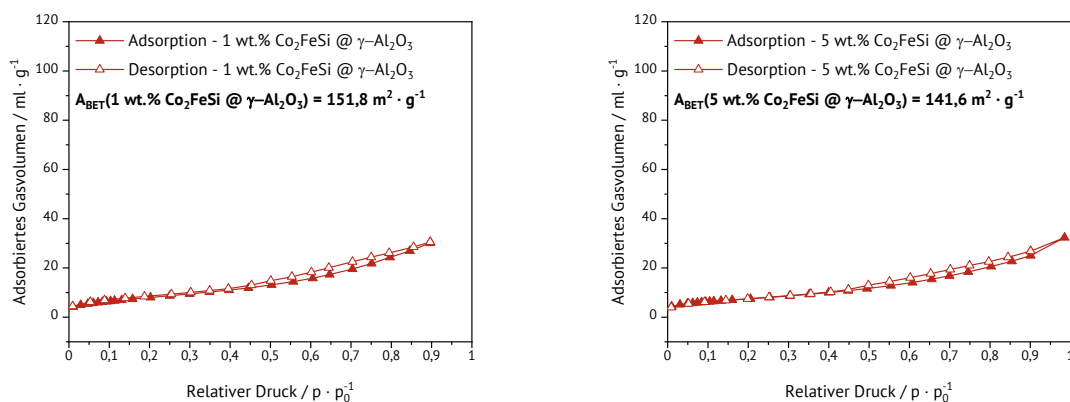


Abbildung 406: Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von 1 wt. % und 5 wt. % Co<sub>2</sub>FeSi auf γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.

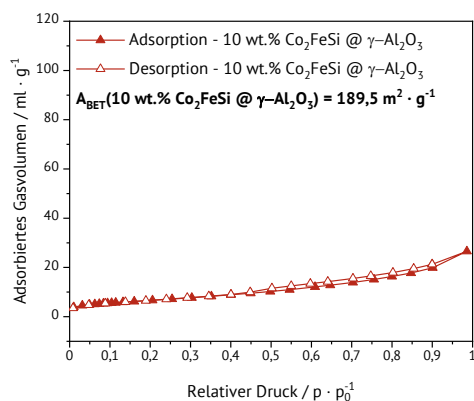


Abbildung 407: Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von 10 wt. %  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.

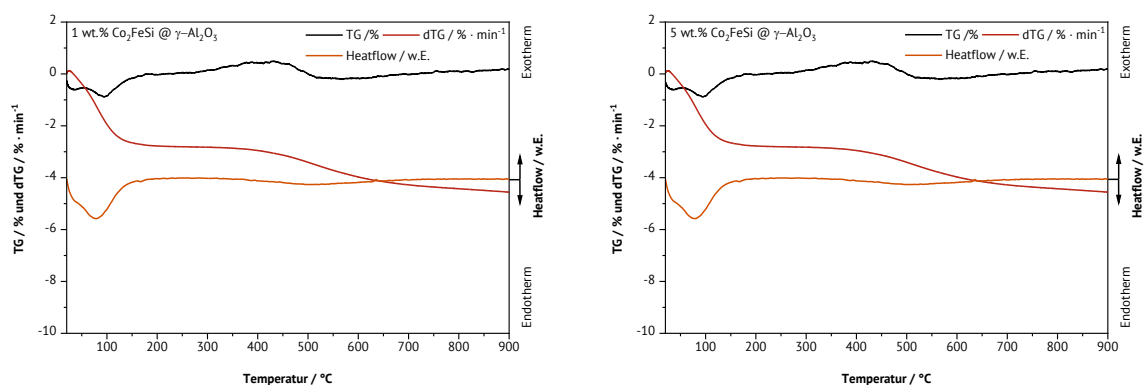


Abbildung 408: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 1 wt.%  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Trägermaterial und 5 wt.%  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Trägermaterial.

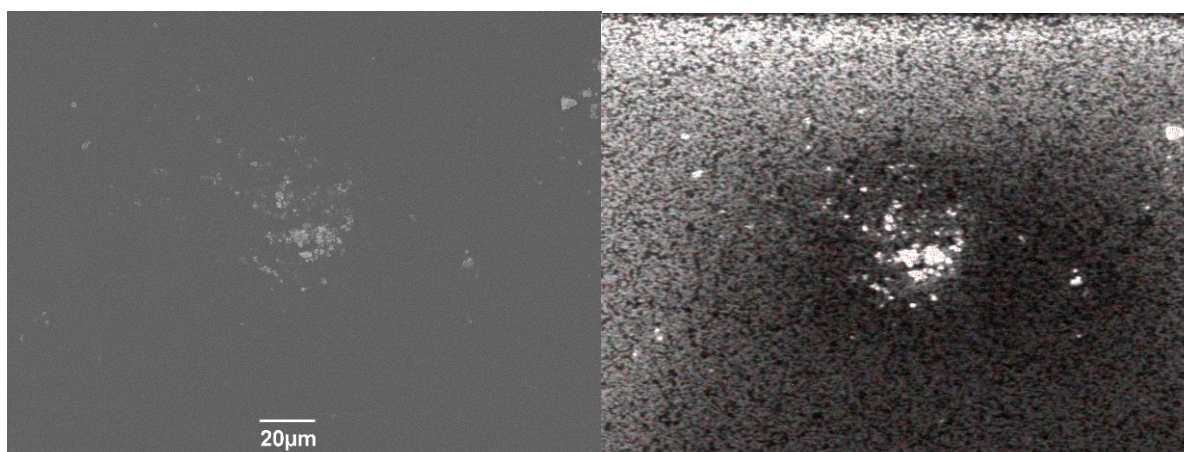


Abbildung 409: Rasterelektronenmikroskop bei 600-fache Vergrößerung (links) und EDX mit Kobalt (rot), Eisen (blau) und Silizium (grün) der 10 wt.%  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  @  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Probe (rechts).

## Co<sub>2</sub>FeGe

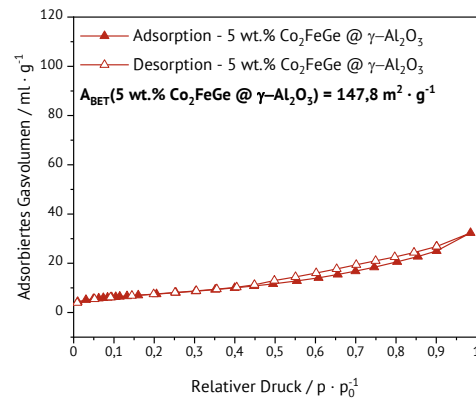
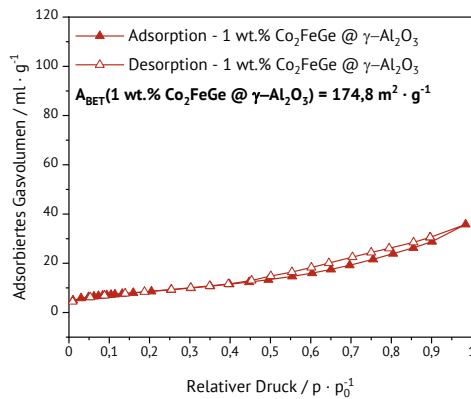


Abbildung 410: Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von 1 wt. % und 5 wt. % Co<sub>2</sub>FeGe auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.

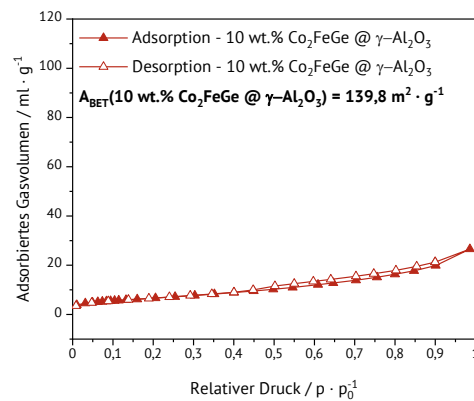


Abbildung 411: Messung nach der BET-Methode und Oberflächenbestimmung von 10 wt. % Co<sub>2</sub>FeGe auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Trägermaterial mittels Stickstoff-Physisorption.

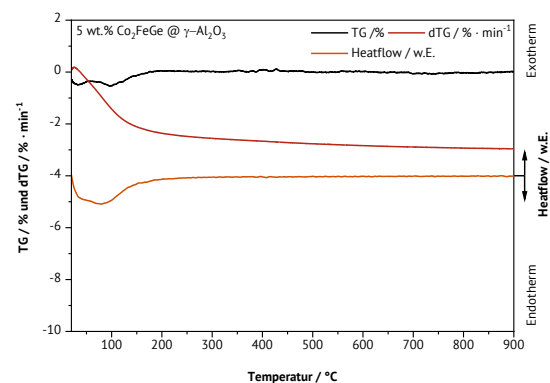
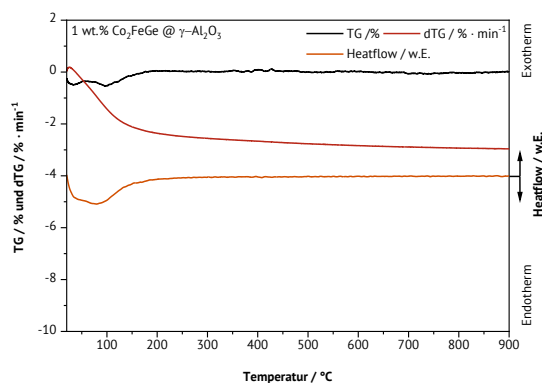


Abbildung 412: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 1 wt.% Co<sub>2</sub>FeGe auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 5 wt.% Co<sub>2</sub>FeGe auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Trägermaterial.

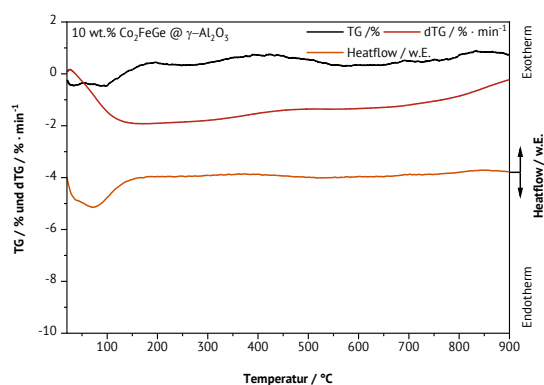


Abbildung 413: Thermogravimetrische Untersuchung TGA-DTA von 1 wt.%  $\text{Co}_2\text{FeGe}$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Trägermaterial.

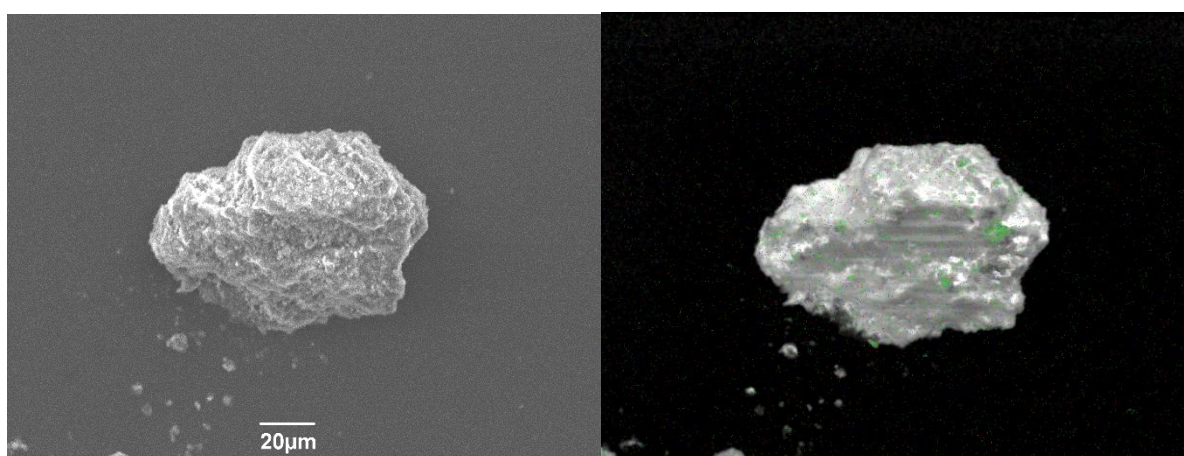


Abbildung 414: Rasterelektronenmikroskop bei 600-fache Vergrößerung (links) und EDX mit Kobalt (rot), Eisen (blau) und Germanium (grün) der 10 wt.%  $\text{Co}_2\text{FeGe}$  @  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Probe (rechts).

### 8.8.1 Anhang Katalyse der Heusler aus der Gruppe $\text{Co}_2\text{YZ}$ und $\text{X}_2\text{CoZ}$

#### $\text{Co}_2\text{FeSi}$

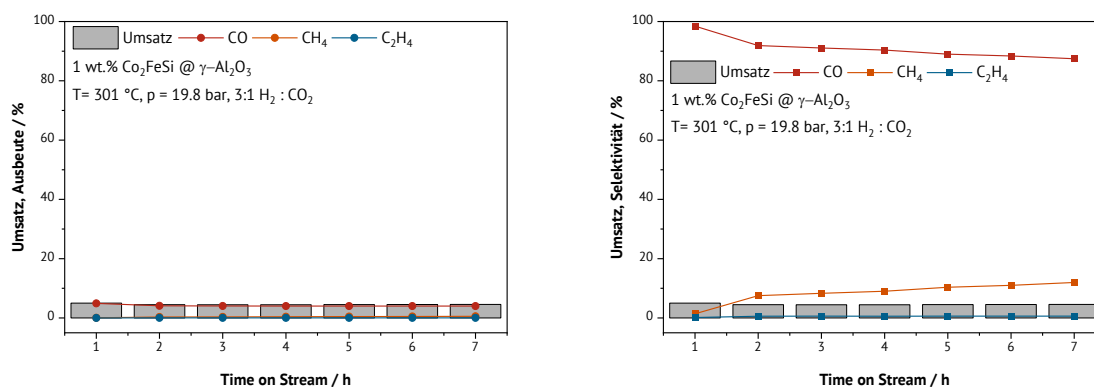


Abbildung 415: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt %  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  @  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei 301 °C.

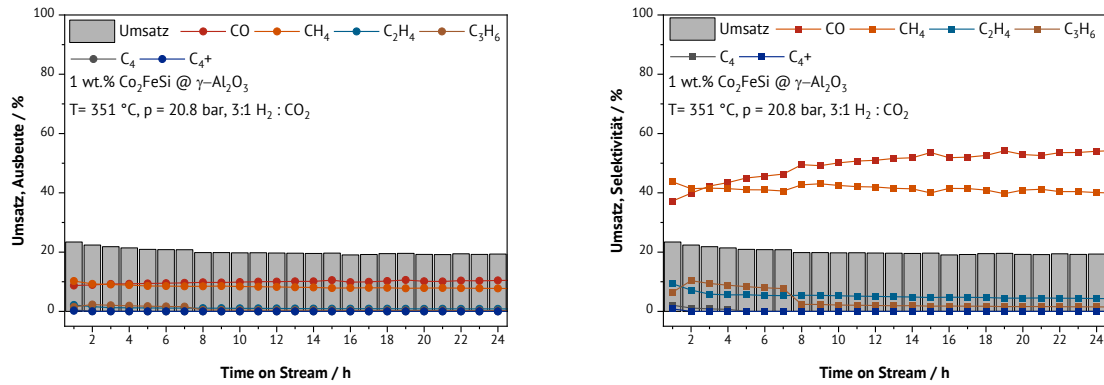


Abbildung 416: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Co<sub>2</sub>FeSi @γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 351 °C.

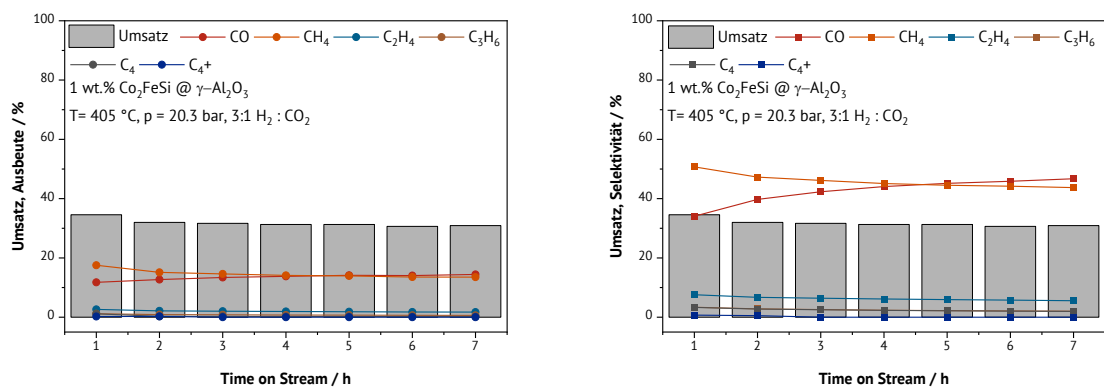


Abbildung 417: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Co<sub>2</sub>FeSi @γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 405 °C.

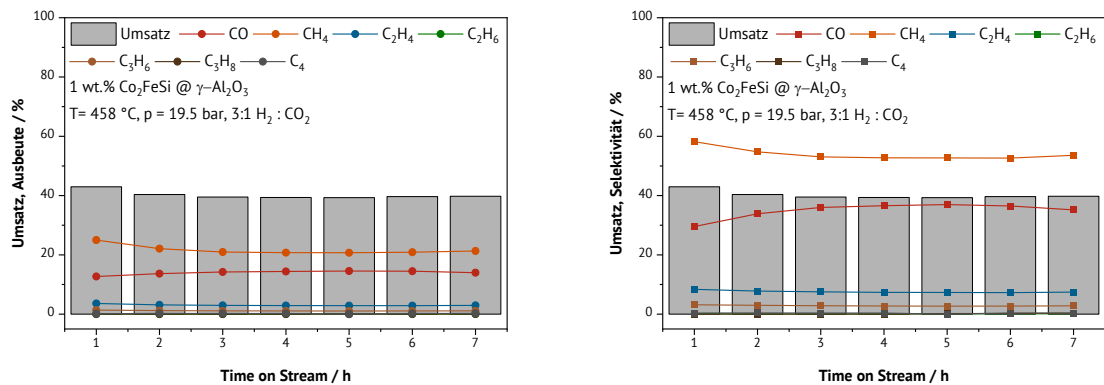


Abbildung 418: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Co<sub>2</sub>FeSi @γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 458 °C.

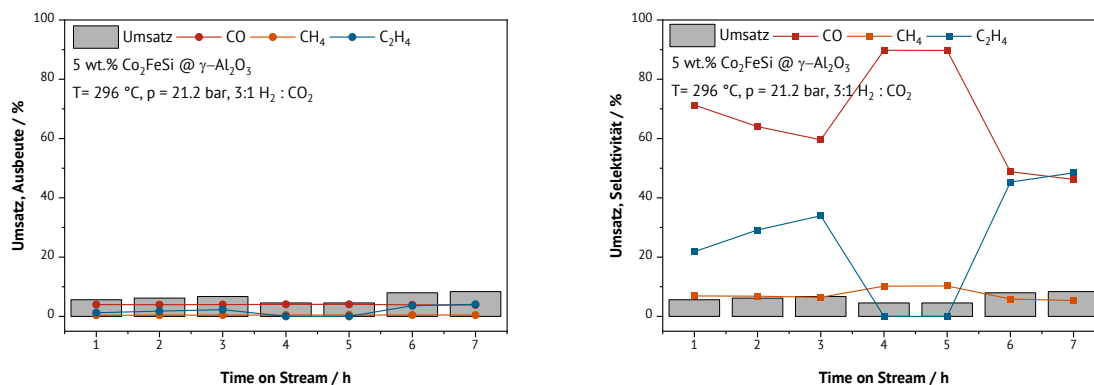


Abbildung 419: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Co<sub>2</sub>FeSi @γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 296 °C.

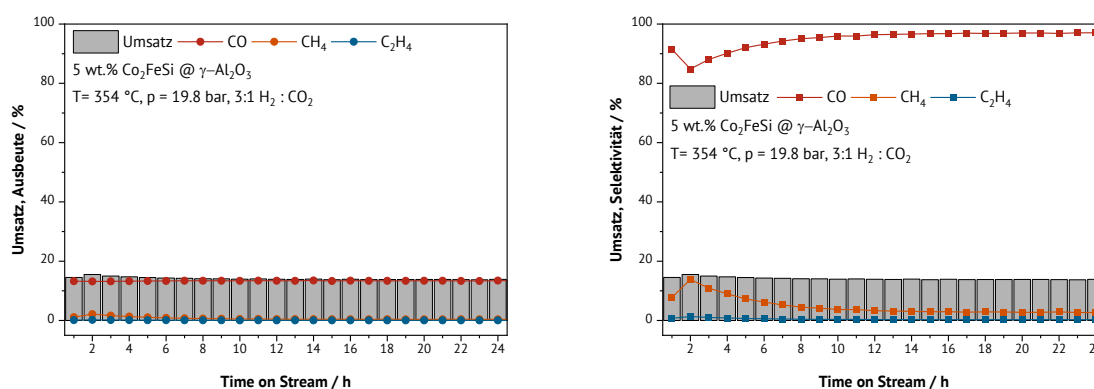


Abbildung 420: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Co<sub>2</sub>FeSi @γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 354 °C.

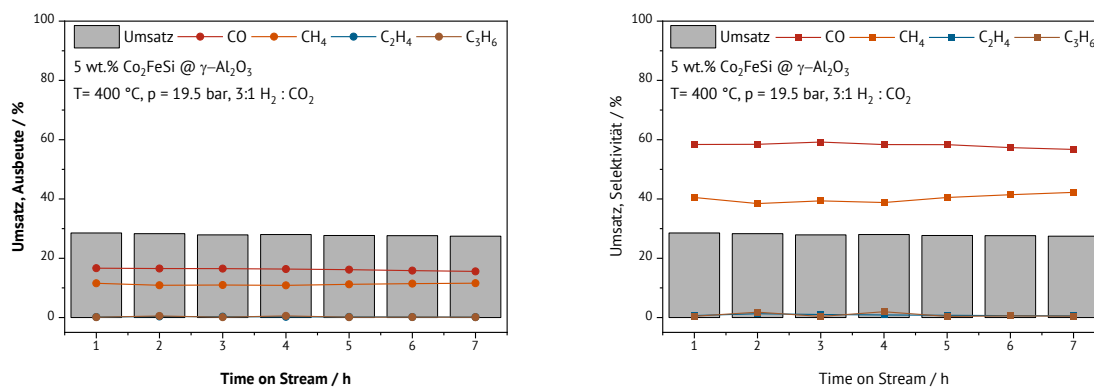


Abbildung 421: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Co<sub>2</sub>FeSi @γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 400 °C.

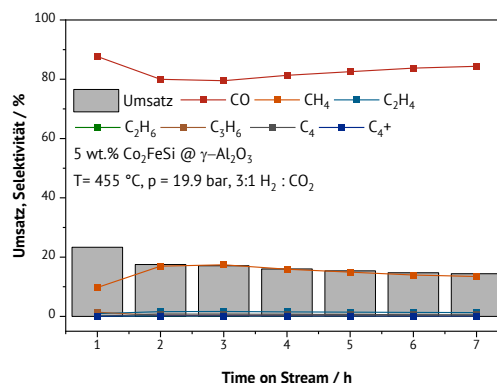
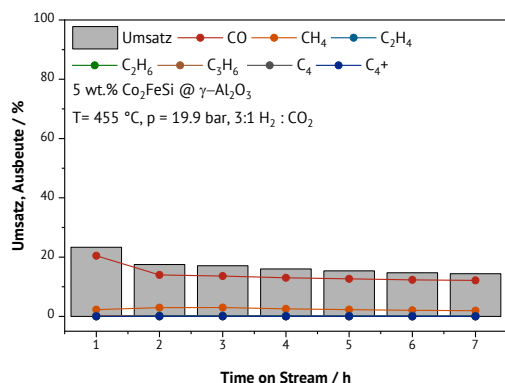


Abbildung 422: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt %  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei 455 °C.

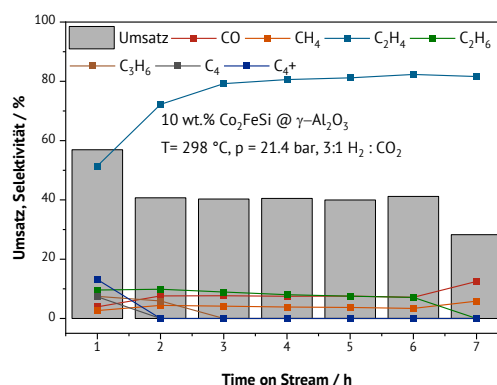
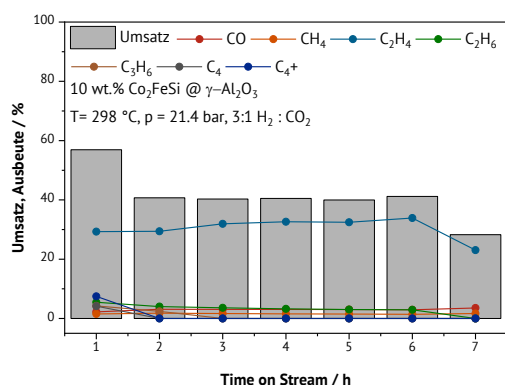


Abbildung 423: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt %  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei 298 °C.

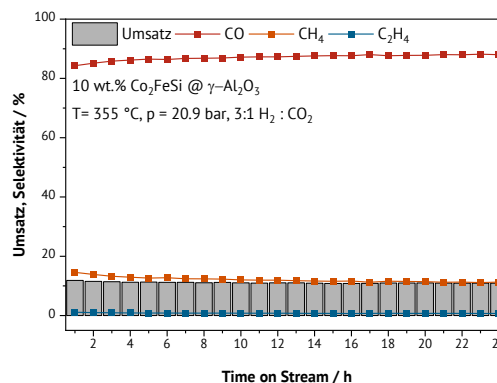
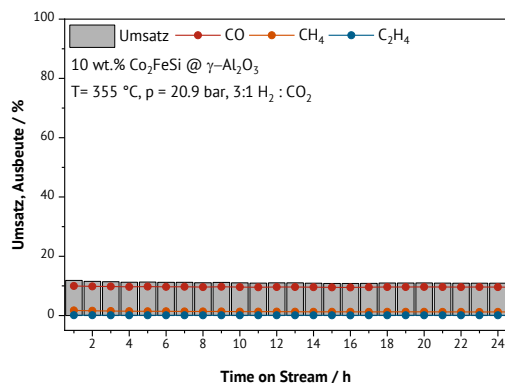


Abbildung 424: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt %  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ @ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bei 355 °C.



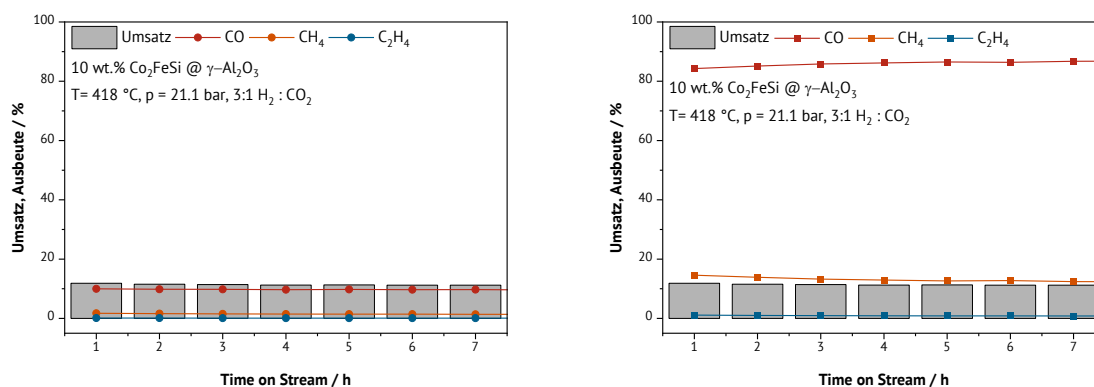


Abbildung 425: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Co<sub>2</sub>FeSi @γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 418 °C.

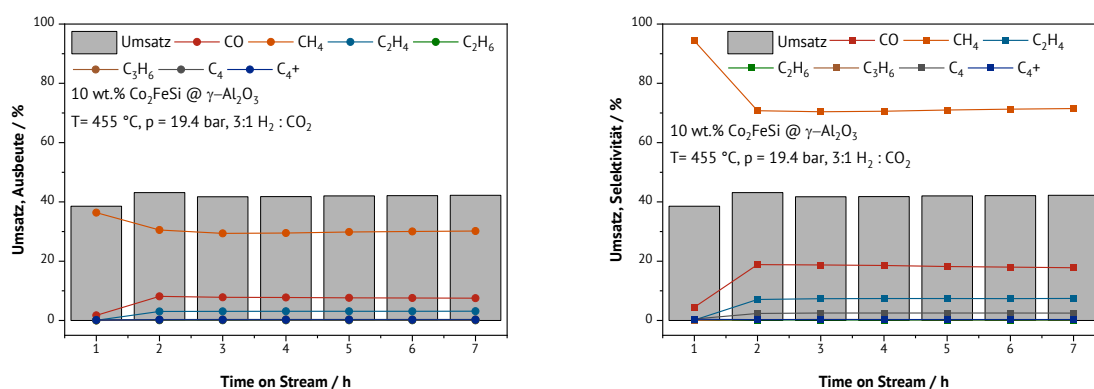


Abbildung 426: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Co<sub>2</sub>FeSi @γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 455 °C.

## Co<sub>2</sub>FeGe

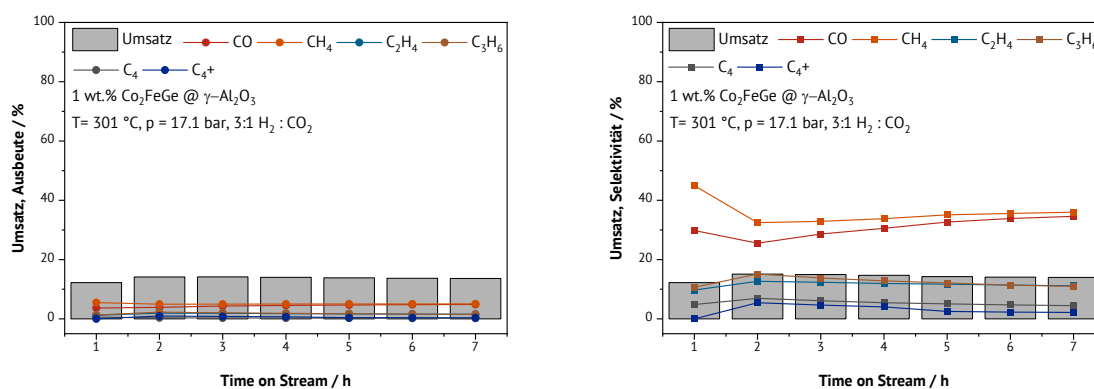


Abbildung 427: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Co<sub>2</sub>FeGe @γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 301 °C.

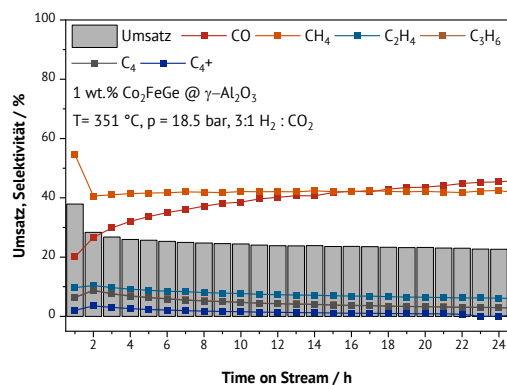
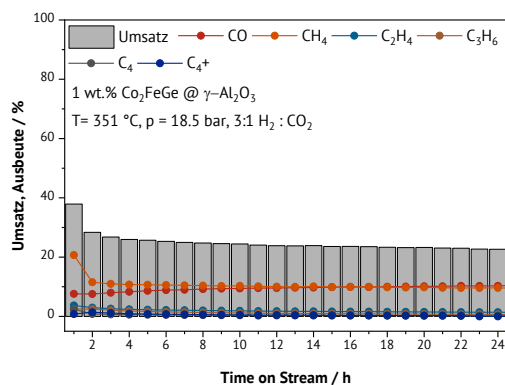


Abbildung 428: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Co<sub>2</sub>FeGe @γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 351 °C.

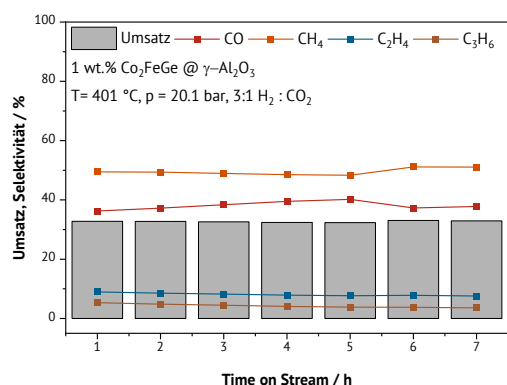
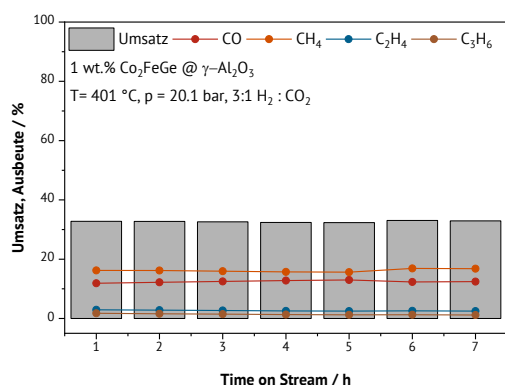


Abbildung 429: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Co<sub>2</sub>FeGe @γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 401 °C.

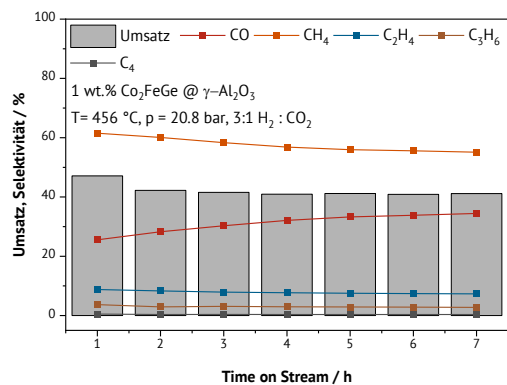
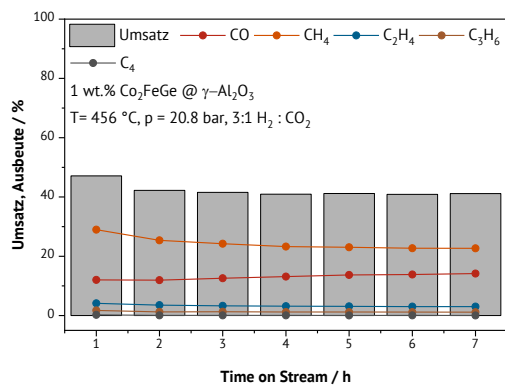


Abbildung 430: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 1 wt % Co<sub>2</sub>FeGe @γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 456 °C.

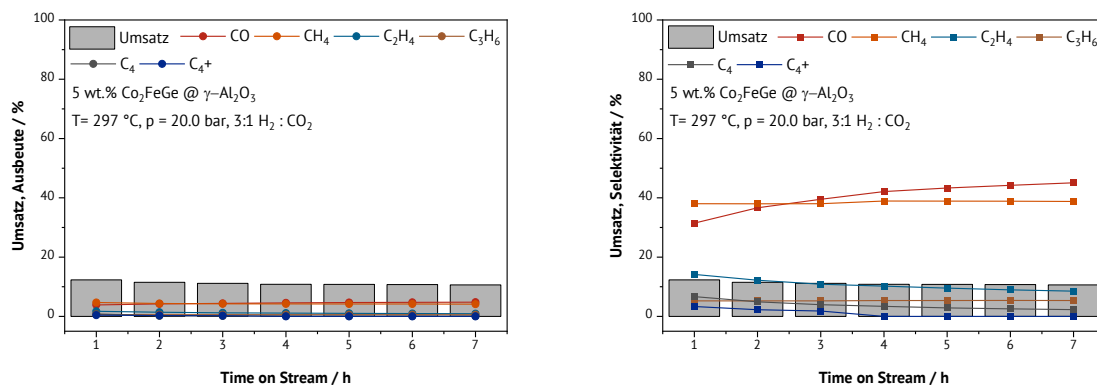


Abbildung 431: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Co<sub>2</sub>FeGe @γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 297 °C.

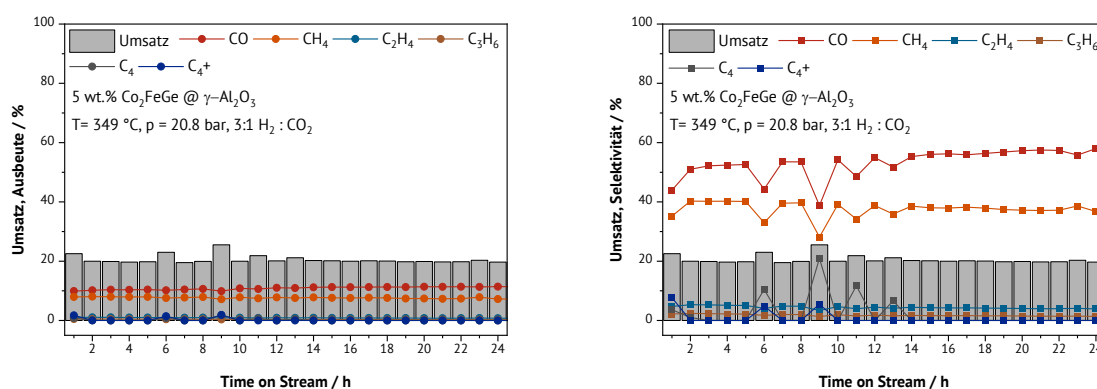


Abbildung 432: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Co<sub>2</sub>FeGe @γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 349 °C.

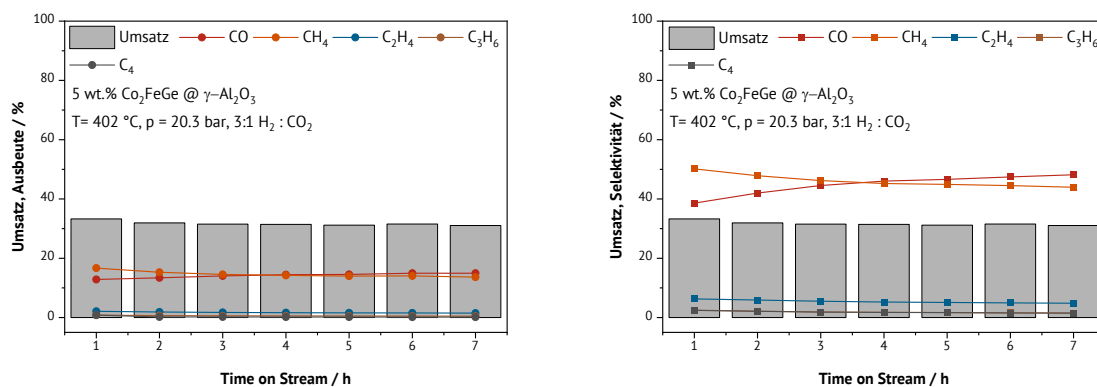


Abbildung 433: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Co<sub>2</sub>FeGe @γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 402 °C.

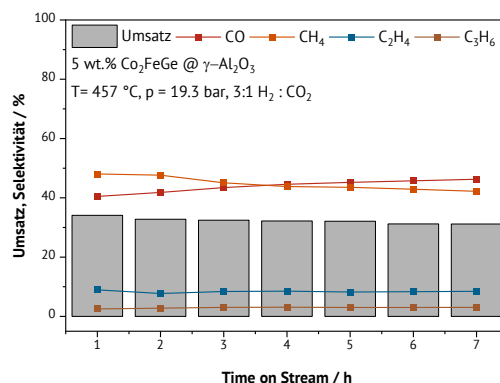
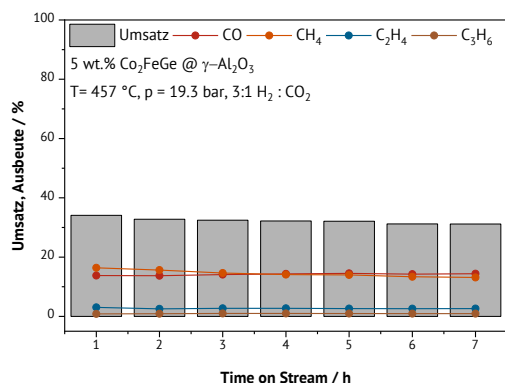


Abbildung 434: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 5 wt % Co<sub>2</sub>FeGe @ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 457 °C.

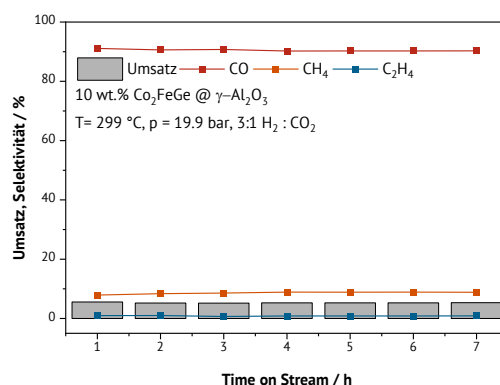
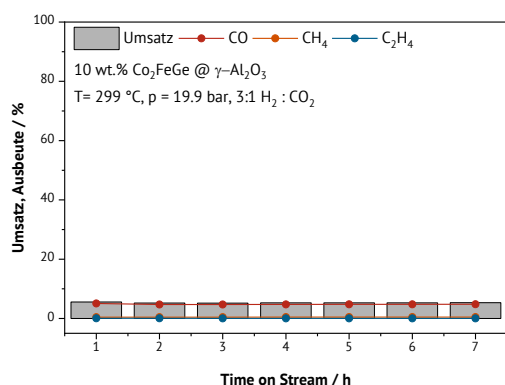


Abbildung 435: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Co<sub>2</sub>FeGe @ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 299 °C.

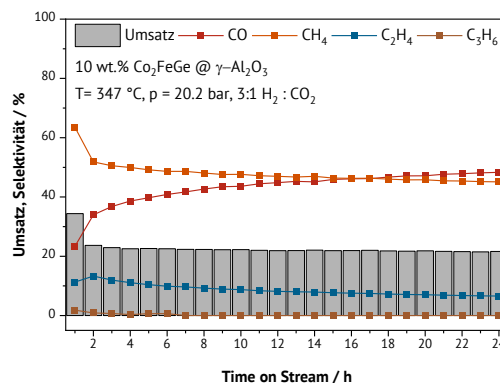
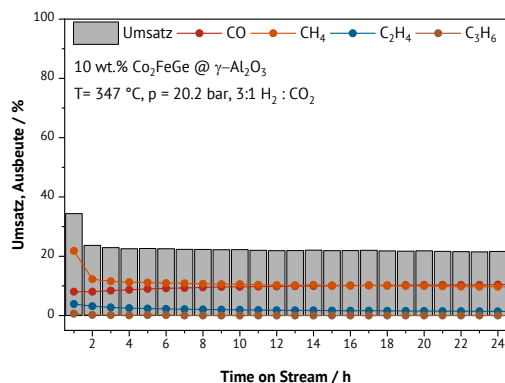


Abbildung 436: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Co<sub>2</sub>FeGe @ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 347 °C.

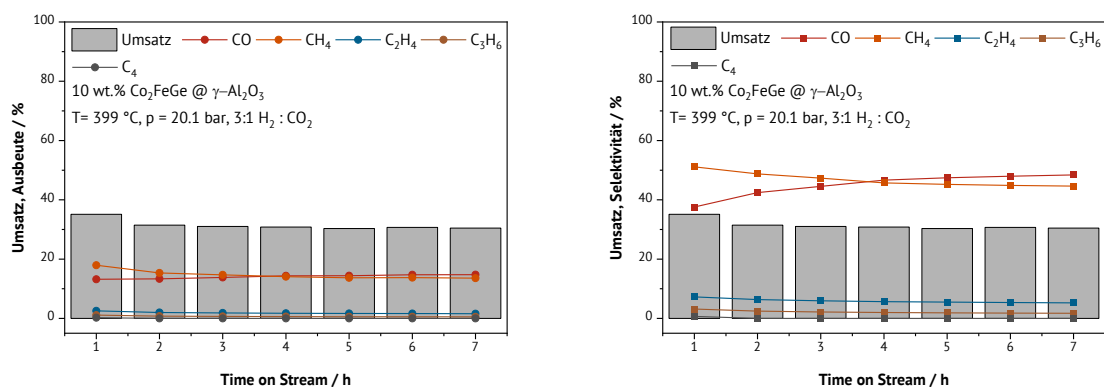


Abbildung 437: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Co<sub>2</sub>FeGe @γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 399 °C.

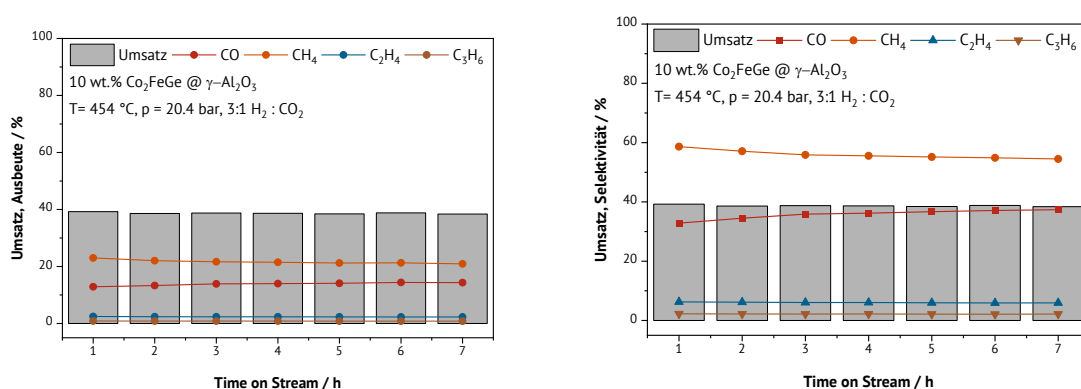


Abbildung 438: Umsatz und Ausbeute (links) sowie Umsatz und Selektivität (rechts) des 10 wt % Co<sub>2</sub>FeGe @γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators bei 454 °C.

## 8.9 ICP-OES Messungen zu den Katalysatoren

Tabelle 7: ICP-OES Messungen zum Nachweis der Beladung der einzelnen Katalysatoren vor der Katalyse.

Katalysator	Beladung (Soll) / %	Beladung (gemessen) / %	Untersuchte Elemente
10 wt% Fe <sub>2</sub> NiGa@ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	10,85	Fe/Al
5 wt% Fe <sub>2</sub> NiGa @ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5,37	Fe/Al
1 wt% Fe <sub>2</sub> NiGa @ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1,01	Fe/Al
10 wt% Ni <sub>2</sub> MnSn@ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	12,28	Ni/Al
5 wt% Ni <sub>2</sub> MnSn@ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	7,03	Ni/Al
1 wt% Ni <sub>2</sub> MnSn@ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1,61	Ni/Al
10 wt% Ni <sub>2</sub> CuSn@ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	9,25	Ni/Al
5 wt% Ni <sub>2</sub> CuSn @ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	4,81	Ni/Al
1 wt% Ni <sub>2</sub> CuSn @ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1,11	Ni/Al
10 wt% Ni <sub>2</sub> MnSb@ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	11,44	Ni/Al

5 wt% Ni <sub>2</sub> MnSb@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	7,20	Ni/Al
1 wt% Ni <sub>2</sub> MnSb@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1,79	Ni/Al
10 wt% Ni <sub>2</sub> MnGa@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	10,14	Ni/Al
5 wt% Ni <sub>2</sub> MnGa@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	4,98	Ni/Al
1 wt% Ni <sub>2</sub> MnGa@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1,17	Ni/Al
10 wt% Fe <sub>2</sub> CrSi@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	11,30	Fe/Al
5 wt% Fe <sub>2</sub> CrSi @ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	6,75	Fe/Al
1 wt% Fe <sub>2</sub> CrSi @ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1,60	Fe/Al
10 wt% Fe <sub>2</sub> CrGa@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	9,73	Fe/Al
5 wt% Fe <sub>2</sub> CrGa @ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5,28	Fe/Al
1 wt% Fe <sub>2</sub> CrGa @ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1,31	Fe/Al
10 wt% Co <sub>2</sub> FeSi@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	9,78	Co/Al
5 wt% Co <sub>2</sub> FeSi@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	4,43	Co/Al
1 wt% Co <sub>2</sub> FeSi@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,95	Co/Al
10 wt% Co <sub>2</sub> FeGe@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	10,32	Co/Al
5 wt% Co <sub>2</sub> FeGe@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5,12	Co/Al
1 wt% Co <sub>2</sub> FeGe@ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1,36	Co/Al

---

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

---

Vor- und Nachname: Johannes Schaumlöffel

Geburtsort: Kleve

## Ausbildung

---

- |           |   |
|-----------|---|
| 2017-2021 | <b>Promotion, TU Kaiserslautern, Fachgebiet Technische Chemie</b><br>Arbeitsgruppe von Prof. Dr.-Ing. Stefan Ernst (†)<br>Übernahme durch Prof. Dr. rer. nat. W. Thiel und später Prof. Dr. rer. nat. W. Kleist.<br>Schwerpunkte: Katalysator Forschung, Heterogene Katalyse, Reaktionstechnik<br>Titel der Dissertation: „Katalytische CO <sub>2</sub> -Aufwertung mit ternären intermetallischen Phasen“. |
| 2017      | <b>Diplom (sehr gut),</b><br><b>In der Technischen Chemie (AK Ernst),</b><br><b>Technische Universität Kaiserslautern</b><br>Titel der Diplomarbeit:<br>„Herstellung und Charakterisierung von Zeolithen mit hierarchischen Porensystemen“  |
| 2011-2017 | <b>Studium Diplom-Chemie</b><br><b>Technische Universität Kaiserslautern</b><br>Spezialisierung Technische Chemie / heterogene Katalyse   |
| 2008-2011 | <b>Abitur (gut)</b><br>Freiherr-vom-Stein Gymnasium Kleve   |
| 2002-2008 | <b>Mittlere Reife</b><br>Städtische Realschule in der Hoffmannallee Kleve   |
| 1998-2002 | <b>Grundschule</b><br>Christophorus-Gemeinschaftsgrundschule Kranenburg   |